



# Universidad de Alcalá

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y QUÍMICA  
INORGÁNICA

## **Complejos de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc y su uso como catalizadores en procesos de polimerización e hidroaminación**

DOCTORADO EN QUÍMICA INORGÁNICA MOLECULAR

Memoria presentada en la Universidad de Alcalá para optar al grado de Doctor en Química por el Licenciado **Carlos Gallegos Gómez**. La presente Tesis ha sido dirigida por Prof. Dr. Tomás Cuenca Ágreda y Dr. Jesús Cano Sierra.



**TOMÁS CUENCA ÁGREDA**, Catedrático de Universidad del Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y

**JESÚS CANO SIERRA**, Profesor Titular del Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá,

**Certifican:**

Que la presente Memoria titulada “*Complejos de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc y su uso como catalizadores en procesos de polimerización e hidroaminación*” ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá con nuestra inmediata dirección e informamos favorablemente y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, 15 de enero de 2015.

Fdo. Prof. Dr. Tomás Cuenca Ágreda.

Fdo. Dr. Jesús Cano Sierra.





**MANUEL GÓMEZ RUBIO**, Catedrático de Universidad y Director del Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá

**Certifica:**

Que la presente Memoria titulada “*Complejos de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc y su uso como catalizadores en procesos de polimerización e hidroaminación*” ha sido realizada por el Licenciado Carlos Gallegos Gómez en el Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y dirigida por el Prof. Dr. Tomás Cuenca Ágreda y por el Dr. Jesús Cano Sierra y da su conformidad para la presentación de la misma como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, 15 de enero de 2015

Fdo. Prof. Dr. Manuel Gómez Rubio



Me gustaría expresar mi agradecimiento:

Al Prof. Tomás Cuenca Ágreda por darme la oportunidad de realizar la presente Tesis Doctoral bajo su dirección en este grupo de investigación.

Al Dr. Jesús Cano Sierra por todo su tiempo, paciencia y todo lo que me ha enseñado a lo largo de este tiempo.

A la Dra. Beatriz Royo Cantabrana por acogerme en su grupo de investigación durante la estancia predoctoral.

A la Dra. Marta E. González Mosquera por los estudios de difracción de rayos X presentados a lo largo de la Memoria.

A la Universidad de Alcalá por la beca predoctoral que he disfrutado durante este tiempo.

A Javier Sánchez-Nieves por ser tan majo y por todo lo que me has enseñado de RMN durante estos años ¡No cambies nunca!. A Gerardo por ser tan agradable y tener siempre un punto de vista crítico. A Vanessa por estar dispuesta siempre a ayudar a los demás y por lo que me has enseñado de polimerización. A Lorena por ser tan positiva y por acompañarme durante mi estancia portuguesa.

A mis compañeros de grupo, los que ya no están (Cristina, Mari Carmen, Ghaita, Claudimar, María...) por haberme enseñado tanto en mis inicios y los que siguen (Addis, Mayte ¡ánimo! ya falta poco, Fran, gracias por tus charlas de Historia y por intercambiar estocadas en esgrima, María, Irene...) por ayudarme tanto.

Al resto de compañeros del Departamento (Edu, Alba, Pili, Marta, Elena, Juanma, Ana, Andrea...) por los viajecillos y los buenos momentos que hemos pasado juntos ¡sois los mejores!.

A mis compañeros de Portugal (Rita, João, Caterina, Jose, Ila, Jerónimo...) por hacer tan agradable mi estancia en tierras portuguesas.

A mis amigos de la carrera (Fran, Pablo, Andrés, Almudena, Isabel, David...) por empezar conmigo en esto de la Química y por hacer tan divertida la carrera.

Finalmente a mi familia, por estar siempre ahí cuando lo necesito y, especialmente, a mi abuela Cayetana, aunque ya no estés con nosotros siempre te llevaré en mi memoria.



*A mi familia.*



# ÍNDICE

<b>Capítulo 1: Introducción general.....</b>	<b>1</b>
1.1 Métodos de síntesis de compuestos homometálicos de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc. ....	6
1.2 Métodos de síntesis de complejos heterobimetálicos.....	9
1.3 Ejemplos de aplicaciones de complejos de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc en procesos catalíticos. ....	11
1.3.1 Polimerización de olefinas activadas.....	11
1.3.2 Polimerización de ésteres cíclicos. ....	13
1.3.3 Reacciones de hidroelementación.....	14
1.3.4 Otras transformaciones orgánicas.....	17
1.4 Reactividad de compuestos heterobimetálicos.....	19
1.5 Objetivos y distribución de la tesis doctoral. ....	20
1.5.1 Estudio de compuestos estabilizados por coordinación de ligandos con una funcionalidad azo. ....	20
1.5.2 Estudio de complejos quirales. ....	21
1.6 Bibliografía. ....	25
 <b>Capítulo 2: Síntesis y caracterización de complejos fenilazonaftoxo.</b>	 <b>29</b>
2.1 Introducción.....	31
2.1.1 El equilibrio de Schlenk en la química de los complejos de metales del grupo 2. ....	32
2.1.2 Compuestos heterobimetálicos. ....	36
2.1.3 Estudio de estructuras en disolución mediante técnicas espectroscópicas de difusión. ....	36
2.1.4 Complejos metálicos estabilizados con ligandos con enlaces N–N. ....	38
2.1.5 Plan de trabajo y Objetivos.....	41

2.2	Discusión de resultados .....	44
2.3	Síntesis y caracterización de compuestos fenilazonaftoxo de litio, sodio y potasio.....	44
2.3.1	Síntesis de los compuestos $[M\{\kappa^2-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_5))\}]_n$ (M = Li ( <b>1</b> ), Na ( <b>2</b> ) y K ( <b>3</b> )). .....	45
2.3.2	Caracterización espectroscópica de <b>1-3</b> .....	48
2.3.3	Caracterización por difracción de rayos X de ( <b>1</b> •THF) <sub>2</sub> y ( <b>3</b> •DME) <sub>2</sub> . .....	51
2.3.4	Síntesis y caracterización espectroscópica de $[M\{\kappa^3-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_4)(o-OCH_3))\}]_n$ (M = Li ( <b>4</b> ), Na ( <b>5</b> ) y K ( <b>6</b> ))......	56
2.3.5	Caracterización espectroscópica y estructural de $[Na\{\mu^2, \kappa^3-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_4)(o-OCH_3))\}Na\{C_4H_{10}O_2\}_2](\mathbf{5}\cdot\mathbf{DME})_2$ . .....	59
2.4	Síntesis de compuestos fenilazonaftoxo de magnesio, calcio y cinc. ....	64
2.4.1	Síntesis de $[M\{\kappa^2-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_5))_2\}]_n$ (M = Mg ( <b>7</b> ) y Zn ( <b>8</b> )). .....	64
2.4.2	Caracterización espectroscópica de $[M\{\kappa^2-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_5))_2L_n\}]$ (M = Mg, n = 2, L = C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O ( <b>7</b> •2THF), L = C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N ( <b>7</b> •2Py) y M = Zn, n = 0 ( <b>8</b> ))......	66
2.4.3	Caracterización estructural de <b>7</b> •2THF y <b>8</b> . .....	69
2.4.4	Síntesis y caracterización de $[Ca\{\kappa^2-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_5))_2\}]_n$ ( <b>9</b> ). .....	73
2.4.5	Síntesis de y caracterización espectroscópica de $[M\{\kappa^3-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_4)(o-OCH_3))\}_2]$ (M = Mg ( <b>10</b> ) y Zn ( <b>11</b> )). .....	74
2.4.6	Caracterización estructural de <b>10</b> y <b>11</b> .....	76
2.4.7	Síntesis y caracterización de $[Ca\{\kappa^3-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_4)(o-OCH_3))\}_2]$ ( <b>12</b> ). .....	79
2.5	Formación de compuestos heterolépticos de magnesio $[Mg\{\kappa^3-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_5)(o-OCH_3))\}X]$ (X = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>13</b> ) X = Cl ( <b>14</b> )).	81
2.6	Estudio de compuestos heterometálicos .....	85



2.6.1 Síntesis y caracterización espectroscópica del compuesto heterobimetálico Li–Mg [Li <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> {κ <sup>2</sup> -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )) <sub>6</sub> }] ( <b>15</b> )..	85
2.6.2 Caracterización estructural en estado sólido de <b>15</b> .....	89
2.7 Bibliografía.....	94

### Capítulo 3: Síntesis y caracterización de complejos ciclopentadienilo doblemente funcionalizados. .... 99

3.1 Introducción.....	101
3.1.1 Funcionalización de anillos ciclopentadienilo.....	101
3.1.2 Complejos de metales de transición con ligandos ciclopentadienilo funcionalizados.....	105
3.1.3 Compuestos de metales alcalinos con ligandos ciclopentadienilo funcionalizados.....	111
3.1.4 Compuestos de metales alcalinotérreos y cinc con ligandos ciclopentadienilo funcionalizados.....	113
3.1.5 Plan de trabajo y objetivos.....	119
3.2 Discusión de Resultados.....	121
3.2.1 Síntesis del precursor del ligando [C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )] ( <b>16</b> ).....	121
3.2.2 Síntesis de [M{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}] (M = Li ( <b>17</b> ), Na ( <b>18</b> ) y K ( <b>19</b> )).	125
3.2.3 Caracterización de los compuestos <b>17-19</b> .....	126
3.3 Síntesis de compuestos de magnesio.....	130
3.3.1 Síntesis de derivados neutros de magnesio [Mg{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}X(thf)] (X = Bz, ( <b>20</b> ) y N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>21</b> )).	130
3.3.2 Caracterización de los complejos <b>20</b> y <b>21</b> . ....	132
3.3.3 Síntesis de los compuestos catiónicos de magnesio [Mg{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)][BzB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] ( <b>22</b> ) y [Mg{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}][BPh <sub>4</sub> ] ( <b>23</b> ).....	145

3.3.4	Caracterización espectroscópica de <b>22</b> y <b>23</b> .	146
3.4	Síntesis de compuestos de cinc.	150
3.4.1	Síntesis de $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)}(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}\text{Et}]$ ( <b>24</b> ).	150
3.4.2	Caracterización del compuesto <b>24</b> .	151
3.4.3	Síntesis y caracterización de compuestos catiónicos de cinc $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)}(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}][\text{X}]$ ( $\text{X} = \text{EtB(C}_6\text{F}_5)_3$ ( <b>25</b> ), $\text{BPh}_4$ ( <b>27</b> )) y neutro $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)}(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ ( <b>26</b> ).	163
3.5	Síntesis de compuestos de calcio.	171
3.5.1	Síntesis de $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)}(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}_2]$ ( <b>28</b> ).	171
3.5.2	Caracterización del compuesto <b>28</b> .	174
3.5.3	Síntesis de $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)}(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}\{\text{N(SiHMe}_2)_2\}(\text{thf})]$ ( <b>29</b> ).	177
3.5.4	Caracterización de <b>29</b> .	178
3.6	Bibliografía.	183
<b>Capítulo 4: Polimerización de <i>rac</i> y L-lactida</b>		189
4.1	Introducción.	191
4.1.1	Mecanismos de polimerización.	192
4.1.2	Polimerización de lactida y estereoselectividad.	197
4.1.3	Influencia del metal en la actividad catalítica.	201
4.1.4	Compuestos heterobimetálicos.	203
4.1.5	Plan de trabajo y objetivos.	204
4.2	Discusión de resultados.	206
4.2.1	Polimerización de L-lactida con los compuestos de metales alcalinos <b>1-6</b> .	206
4.2.2	Polimerización de <i>rac</i> -lactida con los compuestos de metales alcalinos <b>1</b> , <b>3</b> , $(\mathbf{3}\cdot\text{DME})_2$ , <b>5</b> , $(\mathbf{5}\cdot\text{DME})_2$ y <b>6</b> .	214

4.2.3 Polimerización de L-lactida con los compuestos de magnesio, calcio y cinc.....	217
4.2.4 Polimerización de <i>rac</i> -lactida con el compuesto heterobimetálico <b>15</b> .....	221
4.2.5 Mecanismos de polimerización. ....	225
4.3 Bibliografía. ....	232
<b>Capítulo 5: Hidroaminación de enlaces insaturados.</b> .....	235
5.1 Introducción.....	237
5.1.1 Mecanismos de hidroaminación intramolecular.....	238
5.1.2 Influencia del centro metálico.....	243
5.1.3 Procesos de hidroaminación enantioselectivos.....	246
5.1.4 Plan de trabajo y objetivos.....	248
5.2 Discusión de resultados. ....	249
5.2.1 Condiciones generales de los ensayos catalíticos.....	249
5.2.2 Ensayos catalíticos con los catalizadores neutros de magnesio <b>20</b> y <b>21</b> . ....	252
5.2.3 Ensayos catalíticos con los catalizadores catiónicos de magnesio <b>22</b> y <b>23</b> .....	257
5.2.4 Ensayos catalíticos con los catalizadores de cinc <b>24</b> y <b>27</b> ..	260
5.2.5 Ensayos catalíticos con los catalizadores de calcio <b>28</b> y <b>29</b> .....	263
5.3 Mecanismos de hidroaminación.....	268
5.3.1 Mecanismo con los compuestos neutros de magnesio <b>20</b> y <b>21</b> . ....	268
5.3.2 Mecanismo con el compuesto catiónico de magnesio <b>23</b> ...	277
5.4 Bibliografía. ....	282

<b>Capítulo 6: Parte experimental</b>	285
6.1 Condiciones generales de trabajo	287
6.2 Técnicas de análisis y estructurales.	287
6.2.1 Análisis elemental.	287
6.2.2 Espectroscopia de resonancia magnetica nuclear.	287
6.2.3 Difracción de rayos X de monocristal.	288
6.2.4 Cromatografía de permeación en gel.	293
6.2.5 Espectrometría de masas.	293
6.3 Reactivos químicos de partida.	293
6.4 Descripción de las preparaciones	295
6.4.1 [Li{κ <sup>2</sup> -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))}] <sub>n</sub> ( <b>1</b> ) y formación de ( <b>1·Py</b> ) <sub>2</sub> .	295
6.4.2 [Li <sub>2</sub> {κ <sup>2</sup> -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ))}₂(thf)₂] ( <b>1·THF</b> ) <sub>2</sub>	295
6.4.3 [Na{κ <sup>2</sup> -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ))}] <sub>n</sub> ( <b>2</b> ) y formación de <b>2·Py</b> . ...	296
6.4.4 [K{κ <sup>2</sup> -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))}] <sub>n</sub> ( <b>3</b> ).	296
6.4.5 [K <sub>2</sub> {κ <sup>2</sup> -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))}{κ <sup>2</sup> -dme}₄] ( <b>3·DME</b> ) <sub>2</sub> . ...	297
6.4.6 [Li{κ <sup>3</sup> -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(o-OCH <sub>3</sub> ))}] <sub>n</sub> ( <b>4</b> ).	297
6.4.7 [Na{κ <sup>3</sup> -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (o-OCH <sub>3</sub> )))}] <sub>n</sub> ( <b>5</b> )	298
6.4.8 [Na <sub>2</sub> {κ <sup>3</sup> -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (o-OCH <sub>3</sub> )))}₂(κ <sup>2</sup> -dme) <sub>2</sub> ] ( <b>5·DME</b> ) <sub>2</sub> .	298
6.4.9 [K{κ <sup>3</sup> -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(o-OCH <sub>3</sub> ))}] <sub>n</sub> ( <b>6</b> ).	298
6.4.10 [Mg{κ <sup>2</sup> -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))}₂] <sub>n</sub> ( <b>7</b> ) y formación de <b>7·2Py</b> .	299
6.4.11 [Mg{κ <sup>2</sup> -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))}₂(thf)₂] ( <b>7·2THF</b> ).	299
6.4.12 [Zn{κ <sup>2</sup> -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))}] <sub>2</sub> ( <b>8</b> ).	300
6.4.13 [Ca{κ <sup>2</sup> -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))}₂] <sub>n</sub> ( <b>9</b> ).	300
6.4.14 [Mg{κ <sup>3</sup> -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(o-OCH <sub>3</sub> ))}] <sub>2</sub> ( <b>10</b> ).	301
6.4.15 [Zn{κ <sup>3</sup> -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(o-OCH <sub>3</sub> ))}] <sub>2</sub> ( <b>11</b> ).	301

6.4.16 [Ca{ $\kappa^3$ -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (o-OCH <sub>3</sub> ))) <sub>2</sub> }] ( <b>12</b> ).....	302
6.4.17 Formación de [Mg{ $\kappa^3$ -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(o-OCH <sub>3</sub> ))) (N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )] ( <b>13</b> ). ....	302
6.4.18 Formación de [Mg{(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(o-OCH <sub>3</sub> )))Cl] ( <b>14</b> ). ....	303
6.4.19 [Li <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> { $\kappa^2$ -(2-O(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )N=N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )) <sub>6</sub> }] ( <b>15</b> ).....	303
6.4.20 [C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )] ( <b>16</b> ).....	304
6.4.21 [Li{ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}] ( <b>17</b> ).....	304
6.4.22 [Na{ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}] ( <b>18</b> ).....	305
6.4.23 [K{ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}] ( <b>19</b> ). ....	306
6.4.24 [Mg{ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}Bz(thf)] ( <b>20</b> ). ....	306
6.4.25 [Mg{ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )} {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }(thf)] ( <b>21</b> ). ....	307
6.4.26 Formación de [Mg{ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> ) (SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)][BzB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] ( <b>22</b> ).....	308
6.4.27 Formación de [Mg{ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> ) (SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}][BPh <sub>4</sub> ] ( <b>23</b> ).....	308
6.4.28 [Zn{ $\eta^3$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}Et] ( <b>24</b> )..	309
6.4.29 Formación de [Zn{ $\eta^3$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> ) (SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}][EtB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] ( <b>25</b> ). ....	310
6.4.30 Formación de [Zn{ $\eta^3$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> ) (SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] ( <b>26</b> ).....	310
6.4.31 Formación de [Zn{ $\eta^3$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> ) (SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}][BPh <sub>4</sub> ] ( <b>27</b> ).....	311
6.4.32 [Ca{ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )) <sub>2</sub> ] ( <b>28</b> ). ...	311
6.4.33 [Ca{ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )} {N(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }(thf)] ( <b>29</b> ). ....	312
6.4.34 Polimerización de <i>rac</i> y L-lactida.....	313
6.4.35 Reacciones catalíticas de hidroaminación. ....	313

6.5 Bibliografía.....	315
-----------------------	-----

<b>Capítulo 7: Conclusiones .....</b>	<b>317</b>
---------------------------------------	------------

<b>Chapter 8: Summary and conclusions. ....</b>	<b>327</b>
---	------------

8.1 Introduction.....	329
-----------------------	-----

8.1.1 Organometallic alkaline, alkaline-earth and zinc complexes... ..	329
--	-----

8.1.2 Catalysis with organometallic alkaline, alkaline-earth and zinc complexes. ....	330
---	-----

8.1.3 Cyclic esters polymerizations. ....	332
---	-----

8.1.4 Catalytic hydroamination.....	333
-------------------------------------	-----

8.2 Results and discussion. ....	334
----------------------------------	-----

8.3 Synthesis of azonaphthoxide complexes.....	334
--	-----

8.3.1 Synthesis of alkaline metal complexes	
---	--

$[M\{\kappa^n-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_4R))\}]_m$ (R = H n = 2; M = Li ( <b>1</b> ), Na ( <b>2</b> ) and K ( <b>3</b> ); R = OMe n = 3; M = Li ( <b>4</b> ), Na ( <b>5</b> ) and K ( <b>6</b> ))......	334
---	-----

8.3.2 Synthesis of alkaline-earth and zinc complexes	
--	--

$[M\{\kappa^n-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_4R))_2\}]_n$ (R = H n = 2; M = Mg ( <b>7</b> ), Zn ( <b>8</b> ) and Ca ( <b>9</b> ); R = OMe n = 3; M = Mg ( <b>10</b> ), Zn ( <b>11</b> ) and Ca ( <b>12</b> )). ....	337
--	-----

8.3.3 Synthesis of magnesium heteroleptic derivatives	
---	--

$[Mg\{\kappa^3-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_5)(o-OCH_3))\}Y]$ (Y = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>13</b> ) and Y = Cl ( <b>14</b> )). ....	340
--	-----

8.3.4 Synthesis of lithium and magnesium heterobimetallic	
---	--

complex $[Li_2Mg_2\{\kappa^2-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_5))_6\}]$ ( <b>15</b> ). ....	341
--	-----

8.4 Synthesis of double functionalized cyclopentadienyl complexes.	343
--	-----

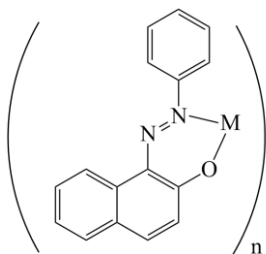
8.4.1 Synthesis of proligand $[C_5H_4(CH_2CH_2NiPr_2)(SiMe_2NPh_2)]$ ( <b>16</b> ). ....	343
--	-----

8.4.2 Synthesis of alkaline metal complexes	
[M{ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}] (M = Li ( <b>17</b> ), Na ( <b>18</b> ) and K ( <b>19</b> )).	343
8.4.3 Synthesis of neutral magnesium derivatives	
[Mg{ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}X(thf)] (X = Bz, ( <b>20</b> ) and N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>21</b> )).	344
8.4.4 Synthesis of cationic magnesium derivatives	
[Mg{ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}][BzB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] ( <b>22</b> ) and [Mg{ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}][BPh <sub>4</sub> ] ( <b>23</b> ).	345
8.4.5 Synthesis of neutral zinc derivative [Zn{ $\eta^3$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}Et] ( <b>24</b> ).	346
8.4.6 Synthesis of cationic zinc derivatives	
[Zn{ $\eta^3$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}][X] (X = EtB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>25</b> ), BPh <sub>4</sub> ( <b>27</b> )).	347
8.4.7 Synthesis of calcium compounds [Ca{ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>28</b> ) and [Ca{ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub> )(SiMe <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> )}{N(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }(thf)] ( <b>29</b> ).	349
8.5 L and <i>rac</i> -Lactide polymerization.	350
8.6 Intramolecular hydroamination reactions.	351
8.7 Conclusions.	353
8.8 Bibliography.	358
<b>Apéndice: selección de espectros.</b>	361

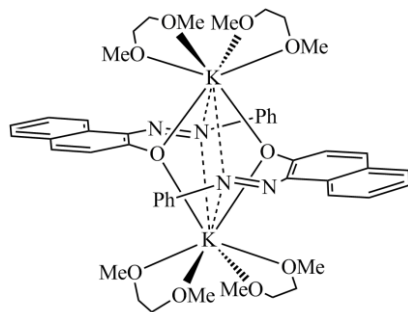




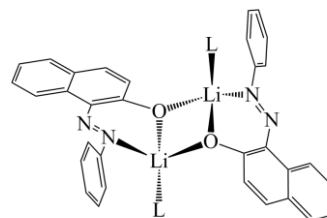
## Índice de compuestos



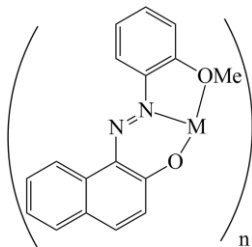
M = Li: (1); Na (2); K (3).



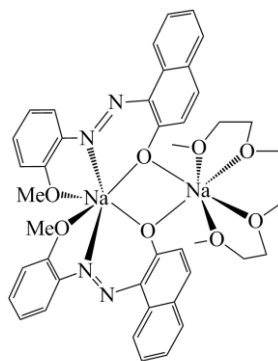
(3·DME)<sub>2</sub>



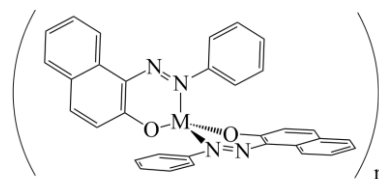
L = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N (1·Py)<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (1·THF)<sub>2</sub>



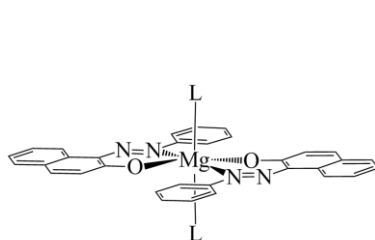
M = Li (4); Na (5); K (6)



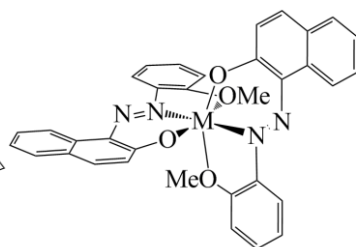
(5·DME)<sub>2</sub>



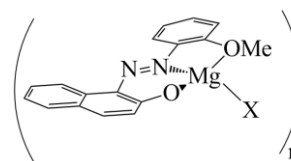
M = Mg (7); Zn n = 1 (8); Ca (9).



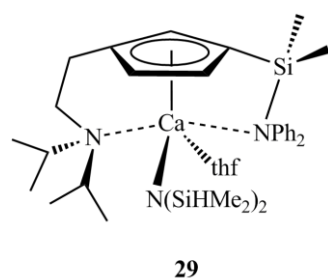
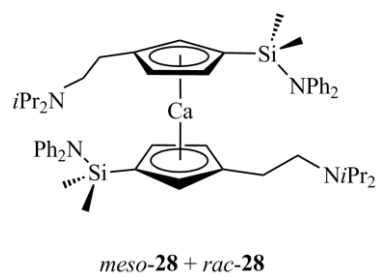
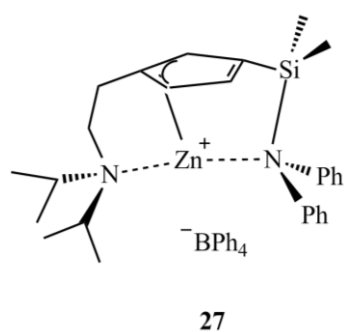
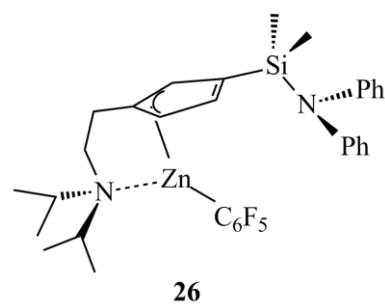
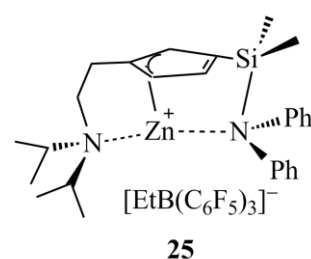
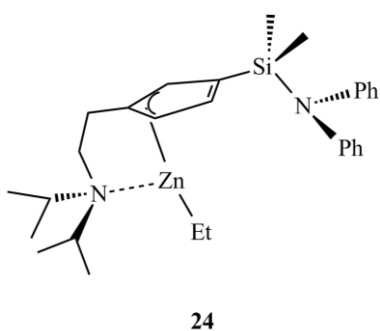
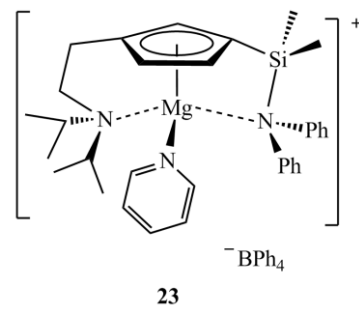
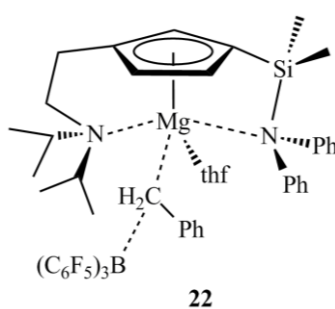
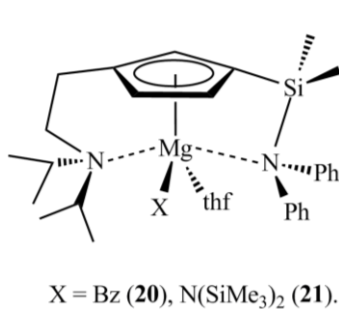
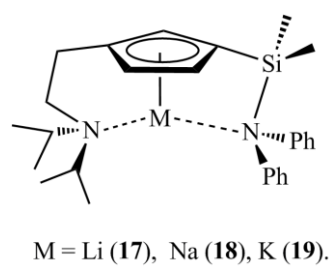
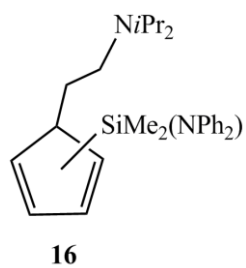
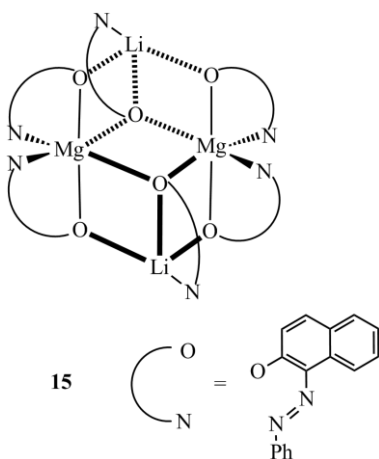
L = C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N (7·2Py).  
L = THF (7·2THF).



M = Mg (10); Zn (11); Ca (12).



X = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (13); Cl (14).



## Abreviaturas

Para facilitar la lectura de la Memoria se detalla una lista ordenada alfabéticamente con las abreviaturas utilizadas:

Å	angstrom
Ar	arilo
Bz	bencilo ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ )
°C	grados Celsius
$\text{C}_6\text{D}_6$	benceno deuterado
$\text{C}_6\text{D}_5\text{N}$	piridina deuterada
$\text{CDCl}_3$	cloroformo deuterado
COSY	correlation spectroscopy
Cp	anillo ciclopentadienilo ( $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)^-$ )
Cy	ciclohexilo ( $\text{C}_6\text{H}_{11}$ )
D	coeficiente de difusión
d	doblete
D-LA	<i>dextro</i> -lactida
DME	1,2-dimetoxietano ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ )
DMSO	dimetil sulfóxido ( $\text{OS}(\text{CH}_3)_2$ )
$\text{DMSO-}d_6$	dimetil sulfóxido deuterado ( $\text{OS}(\text{CD}_3)_2$ )
DOSY	diffusion ordered spectroscopy
Et	etilo ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )
GPC	cromatografía de permeación en gel
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation spectroscopy
HSQC	heteronuclear single quantum correlation spectroscopy
Hz	Hertzio

<i>i</i> Pr	iso-propilo ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )
$^n\text{J}$	constante de acoplamiento espín-espín a través de <i>n</i> enlaces químicos
L	ligando
LA	lactida
L-LA	<i>levo</i> -lactida
<i>Rac</i> -LA	mezcla racémica de <i>dextro</i> y <i>levo</i> -lactida
M	metal
m	multiplete
Me	metilo ( $\text{CH}_3$ )
M	masa molecular
$M_n$	peso molecular promedio en número
$M_w$	peso molecular promedio en peso
$M_w/M_n$	polidispersidad
<i>n</i> Bu	butilo ( $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ )
n.d.	no determinado
Nu	grupo nucleófilo
Ph	fenilo ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )
PLA	polilactida
ppm	partes por millón
$P_m$	probabilidad de formar una nueva diada meso
$P_r$	probabilidad de formar una nueva diada racémica
Py	piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ )
R	grupo alquilo
RMN- $^{13}\text{C}$	resonancia magnética nuclear de carbono trece
RMN- $^{19}\text{F}$	resonancia magnética nuclear de flúor diecinueve
RMN- $^1\text{H}$	resonancia magnética nuclear de protón
RMN- $^7\text{Li}$	resonancia magnética nuclear de litio siete

RMN- <sup>15</sup> N	resonancia magnética nuclear de nitrógeno quince
RMN- <sup>29</sup> Si	resonancia magnética nuclear de silicio veintinueve
ROP	polimerización por apertura de anillo
S	moléculas de disolvente
s	singlete
t	triplete
<i>t</i> Bu	terc-butilo
THF	tetrahidrofurano
THF- <i>d</i> <sub>8</sub>	tetrahidrofurano deutretado
TMS	tetrametilsilano
X	halógeno o sustituyente monoaniónico
Δ	calentamiento a reflujo
δ	desplazamiento químico
η <sup>n</sup>	coordinación a través de n átomos contiguos (n-hapto)
κ <sup>n</sup>	coordinación a través de n átomos



# **Capítulo 1:**

## **Introducción general.**

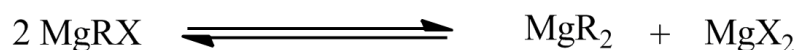




Los compuestos organometálicos de magnesio han representado una herramienta fundamental en el avance de la síntesis orgánica desde que Victor Grignard los introdujera en 1901,<sup>1</sup> hecho que fue reconocido con la concesión del Premio Nobel de Química en 1912. Después de más de un siglo desde dicha distinción, los haluros de alquilo (o arilo) de magnesio (reactivos de Grignard) siguen siendo uno de los reactivos más empleados en síntesis orgánica, tanto a nivel industrial, como en laboratorios de investigación o docencia. Dichos compuestos suelen describirse de forma sencilla con la fórmula  $\text{MgRX}$ . Son preparados por reducción de un derivado alquilo o arilo halogenado mediante magnesio metálico activado en éter o THF. Debido a su carácter nucleófilo reaccionan con sustancias con carácter electrófilo, como cetonas, aldehídos o haluros de alquilo, para obtener compuestos con un nuevo enlace carbono-carbono.

Otros de los reactivos organometálicos más comúnmente empleados en los procesos de síntesis orgánica son los compuestos organometálicos de litio. Si los reactivos de Grignard son ampliamente empleados por su capacidad para actuar como nucleófilos, los derivados alquilo de litio son empleados por su carácter básico. De esta forma, pueden transformar enlaces  $\text{C-H}$ , relativamente inertes, en enlaces  $\text{Li-C}$ , con una enorme aplicabilidad desde el punto de vista sintético. Los compuestos organometálicos de litio fueron inicialmente preparados por Wilhelm Schlenk en 1917.<sup>2</sup>

Los compuestos organometálicos de magnesio también presentan un interés destacado respecto a su comportamiento químico. En 1929 Schlenk describió que, cuando los haluros de alquilo (o arilo) de magnesio ( $\text{MgRX}$ ) están en disolución, se encuentran en equilibrio junto a sus correspondientes compuestos homolépticos ( $\text{MgR}_2$  y  $\text{MgX}_2$ ).<sup>3</sup> A este comportamiento se le denominó equilibrio de Schlenk (Esquema 1).



**Esquema 1:** equilibrio de Schlenk.

A pesar de que los reactivos de Grignard han despertado un gran interés entre los químicos sintéticos, los compuestos análogos del resto de metales

del grupo 2 no han sufrido el mismo desarrollo. Esto es debido a varios factores, en primer lugar su síntesis y manejo es algo más complicado que en el caso de los derivados de magnesio y por otra parte, son más sensibles a la humedad y la temperatura. Además, debido a su mayor carácter iónico, son nucleófilos más fuertes que los derivados de magnesio, lo que los hace menos selectivos y, en muchos casos, incompatibles con varios grupos funcionales.

Los compuestos organometálicos de cinc presentan muchas similitudes con respecto a los derivados de los metales alcalinotérreos. Sus orbitales 3d se encuentran llenos y raramente participan en la formación de enlaces y, al igual que los metales alcalinotérreos, sólo los orbitales s más externos se ponen en juego en la unión a otro átomo. De la misma forma que los reactivos de Grignard, los compuestos de cinc han sido ampliamente utilizados en síntesis orgánica y presentan ciertas ventajas frente a los derivados de magnesio. Los enlaces Zn–C tienen un mayor carácter covalente comparados con los enlaces Mg–C y, por ello, los derivados de cinc son nucleófilos más suaves. En consecuencia, son reactivos más versátiles, ya que toleran un mayor número de grupos funcionales. Sin embargo, son mucho menos reactivos, lo que puede limitar su reactividad.

Para aprovechar las ventajas de los complejos de cada uno de los tipos de metales antes mencionados se puede recurrir a la utilización de compuestos heterobimetálicos,<sup>4</sup> que pueden presentar efectos cooperativos o sinérgicos. Compuestos de esta naturaleza pueden, por ejemplo, corresponder a la fórmula general “MM'R<sub>3</sub>”, donde M es un metal alcalino, M' es un metal alcalinotérreo o cinc y R es un grupo alcoxo, amido o alquilo. Combinando un metal alcalino (muy reactivo) con un metal alcalinotérreo o cinc (más selectivo) se consigue una situación intermedia de cooperación mutua. Los compuestos heterobimetálicos presentan una reactividad mayor que los derivados alcalinotérreos y cinc, pero mayor selectividad que los derivados de metales alcalinos.

Aunque los compuestos heterobimetálicos presenten la fórmula molecular “MM'R<sub>3</sub>”, desde el punto de vista estructural son más complejos. En general, presentan nuclearidades altas que dependen del grupo R, concentración, disolvente o la presencia de moléculas auxiliares

con capacidad coordinativa. Las propiedades estructurales, tanto en estado sólido como en disolución, condicionan su reactividad y constituyen un objeto de estudio de alto interés para los químicos

A pesar de que los derivados organometálicos de los metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc han sido utilizados de forma habitual en una amplia variedad de transformaciones orgánicas desde principios del siglo XX, su aplicación en catálisis no ha sido desarrollada hasta casi un siglo después. Los metales antes citados presentan varias ventajas frente a otros metales que se han venido usando en sistemas catalíticos, entre las cuales se pueden mencionar las siguientes:

- Son metales de bajo precio: los elementos de los grupos 1, 2 y cinc son muy abundantes en la corteza terrestre. Su amplia disponibilidad, junto con la facilidad para aislarlos y procesarlos, hace que su precio sea reducido. En muchos procesos catalíticos tradicionalmente se han utilizado como catalizadores complejos de metales preciosos como Rh, Ru, Pt, Pd o Ir. Por ello, la tendencia actual es buscar catalizadores basados en metales más baratos y con actividades y selectividades semejantes, y gracias a ello, la química organometálica de metales como Fe, Co o Ni ha sufrido un importante desarrollo durante los últimos años. Aunque con menor intensidad, los metales alcalinotérreos y el cinc también han sentido esta renovación.
- Son metales de baja toxicidad: comparados con los metales preciosos, los elementos alcalinos, alcalinotérreos y el cinc presentan una baja o nula toxicidad. Dicha propiedad es especialmente interesante teniendo en cuenta que la tendencia actual dentro de la industria química es llevar a cabo procesos menos dañinos para el medio ambiente. Por otra parte, la minería extractiva de los metales preciosos es muy agresiva con el entorno natural donde se encuentran. Por todo esto, sustituir los metales pesados por los metales del grupo 1, 2 y Zn entra dentro de los objetivos de la denominada *Green Chemistry*.
- Son metales biocompatibles: elementos como Na, K, Mg, Ca, Zn o Fe forman parte de los sistemas biológicos y juegan un papel esencial en muchos procesos bioquímicos. Los elementos anteriores suelen formar parte del sitio activo de las denominadas metaloenzimas, por poner un ejemplo. Por ello, los seres vivos necesitan disponer de este tipo de

metales para su correcto funcionamiento, por lo que suelen denominarse como elementos esenciales. Por ello, los catalizadores basados en dichos metales son especialmente útiles en varios procesos industriales. La industria farmacéutica y biomédica requiere compuestos químicos y materiales con un alto grado de pureza. En muchos casos la purificación de los compuestos preparados no es sencilla y eliminar las trazas de los metales empleados en los catalizadores es un gran reto. Debido a la alta tolerancia que presentan los sistemas biológicos por los metales antes citados, éstos pueden aparecer en mayores concentraciones en el producto final. De esta forma, la etapa de purificación se hace más sencilla y se puede reducir el coste final del compuesto deseado.

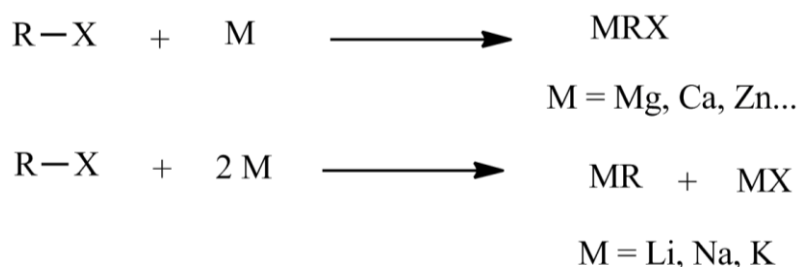
- Son metales interesantes desde el punto de vista académico: los compuestos organometálicos de los metales de transición y su reactividad han sido ampliamente estudiados. Sin embargo, los metales de los grupos principales no han despertado el mismo interés y sólo en los últimos años la reactividad de sus complejos y su aplicación en sistemas catalíticos ha sido estudiado en profundidad. Por tanto, la comprensión de los procesos catalíticos en la que intervienen compuestos de estos metales puede ayudar a la comunidad científica a entender el comportamiento químico fundamental de dichos elementos.

## **1.1 Métodos de síntesis de compuestos homometálicos de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc.**

La síntesis de los compuestos de coordinación y organometálicos de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc es un reto desde el punto de vista práctico. Debido a la inestabilidad frente a la atmósfera ordinaria y a la alta reactividad que poseen muchos de ellos, su preparación y manejo pueden verse comprometidos. Para sintetizar este tipo de compuestos se han desarrollado varias rutas. La idoneidad de cada una de ellas puede variar dependiendo del metal o del tipo de compuesto que se quiera preparar. A continuación se resumen los métodos de síntesis más comunes descritos en la bibliografía:

*A. Reacción entre un haluro orgánico y un metal**B. Reacciones ácido-base**C. Reacciones de metátesis*

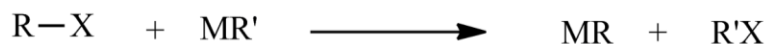
**Método A:** *Reacción entre un haluro orgánico y un metal* (Esquema 2): este método es el más común para preparar reactivos de Grignard y derivados organometálicos del resto de metales. La reacción entre un haluro orgánico (generalmente bromuro) y el elemento alcalino o alcalinotérreo o cinc en estado de oxidación (0) conduce a la formación del compuesto organometálico deseado.



**Esquema 2:** reacciones entre un haluro orgánico y un metal alcalino o alcalinotérreo o cinc.

Si el metal es del grupo 2 se aísla el complejo halo alquilo correspondiente. Si es un metal del grupo 1, además del compuesto organometálico, se obtiene el haluro metálico cuya energía de formación es una de las fuerzas directrices de la reacción.

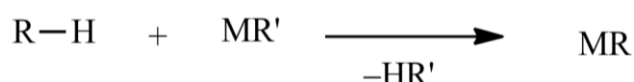
Se puede utilizar una variante de este método sustituyendo el metal por un reactivo organometálico (reacción de transmetalación) (Esquema 3). Los derivados de litio se suelen preparar por este método mediante el empleo de *n*-butillitio.



**Esquema 3:** reacción entre un haluro orgánico y un reactivo organometálico.

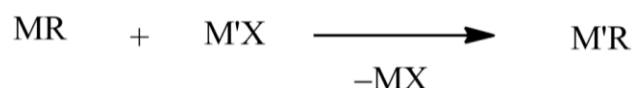
**Método B:** *Reacciones ácido-base:* este método se usa cuando el precursor del ligando posee átomos de hidrógeno ácidos (Esquema 4). Se suele

emplear para preparar complejos con ligandos amido, alcoxo, ciclopentadienuro etc. Como reactivos metálicos de partida puede emplearse derivados amido o alquilo, puesto que poseen la ventaja de encontrarse disponibles comercialmente o ser sencillos de preparar. Los subproductos formados son aminas o alcanos que se pueden eliminar fácilmente del medio de reacción, ya que en la mayoría de los casos son volátiles. Los (pre)catalizadores de metales alcalinos, alcalinotérreos o cinc suelen ser preparados por este método.<sup>5</sup>



**Esquema 4:** reacción ácido-base entre el precursor del ligando y un reactivo de partida metálico.

**Método C:** *Reacciones de metátesis:* para llevar a cabo estas transformaciones se emplea un compuesto con un marcado carácter nucleófilo (generalmente un derivado de metal alcalino) y un haluro metálico. Mediante la reacción entre ambos se obtiene el derivado del metal buscado y el haluro alcalino correspondiente. La formación de este último compuesto es una de las fuerzas directrices de la reacción.



**Esquema 5:** esquema general de una reacción de metátesis.

Las reacciones de metátesis son muy empleadas para preparar compuestos de calcio.<sup>6</sup> Como reactivos de partida suelen utilizarse el derivado de potasio y yoduro de calcio. Las reacciones se suelen llevar a cabo en THF como disolvente. El yoduro de potasio formado es fácilmente eliminable del medio de reacción mediante filtración. Aunque este método es común en la preparación de compuestos de calcio, también se ha empleado en la preparación de derivados de magnesio.<sup>7</sup>

## 1.2 Métodos de síntesis de complejos heterobimetálicos.

Como se ha comentado anteriormente, los compuestos heterobimetálicos y de metales mixtos han llamado la atención de la comunidad científica por la reactividad y la diversidad estructural que presentan. La utilización de estos complejos en catálisis está comenzando a desarrollarse en los últimos años.<sup>4a,4c,4d,8</sup>

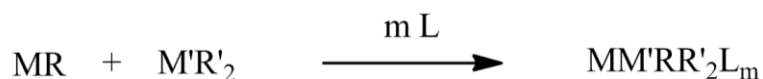
Para preparar este tipo de compuestos se puede recurrir a los métodos empleados en los compuestos homometálicos o a pequeñas modificaciones de éstos. Sin embargo, en algunos casos, la síntesis de estos compuestos difiere sensiblemente de los anteriores. A continuación se resumen los métodos más comunes encontrados en la bibliografía para preparar compuestos heterobimetálicos de metales alcalinos (M) y alcalinotérreos (M'):

*A. Reacción de co-complejación*

*B. Reacción entre un compuesto heterobimetálico y el precursor del ligando.*

*C. Reacción de metátesis.*

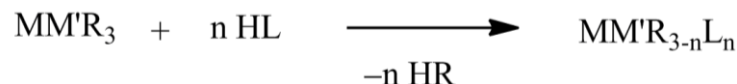
**Método A:** *Reacción de co-complejación:* Para formar un compuesto heterobimetálico se utilizan dos compuestos, uno con un metal alcalino y otro con un metal alcalinotérreo (Esquema 6). Los grupos R y R' pueden ser ligandos alquilo, amido o alcoxo iguales o distintos. Al medio de reacción pueden añadirse moléculas con capacidad coordinativa (L) para estabilizar el compuesto heterobimetálico.<sup>9</sup>



**Esquema 6:** reacción de co-complejación.

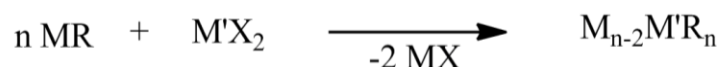
**Método B:** *Reacción de un compuesto heterobimetálico preformado con un ligando:* Para este método de síntesis, el complejo heterometálico de partida debe contener el grupo R, que suele ser un grupo alquilo y el precursor del ligando HL debe poseer protones ácidos. De esta forma se obtiene un nuevo compuesto en el que el ligando L se une a ambos metales,

con eliminación de HR (Esquema 7). El número de ligandos en el compuesto final se puede controlar mediante la estequiometría de la reacción.<sup>10</sup>



**Esquema 7:** reacción entre un compuesto heterobimetálico y un precursor del ligando.

**Método C:** *Reacción de metátesis:* Si se parte de un haluro metálico (generalmente del grupo 2 o cinc) o un reactivo de Grignard y un compuesto organometálico de un metal alcalino se obtiene el correspondiente compuesto heterobimetálico (Esquema 8). En este tipo de reacciones se obtiene el haluro alcalino como subproducto, cuya energía de formación es alta y representa la fuerza termodinámica que favorece la reacción.<sup>11</sup>



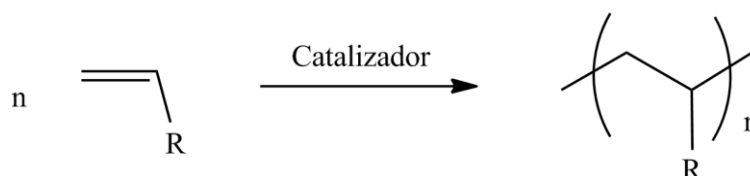
**Esquema 8:** esquema general de una reacción de metátesis.



### 1.3 Ejemplos de aplicaciones de complejos de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc en procesos catalíticos.

A pesar de las ventajas que presentan este tipo de compuestos, el número de procesos catalíticos en los que intervienen es modesto si se compara con los derivados de los metales de transición. En la mayoría de los procesos se aprovecha la polaridad de los enlaces M–X (X = O, N, C) para iniciar el proceso catalítico. Como norma general, los precatalizadores suelen dar reacciones de inserción en sustratos insaturados o reacciones de metátesis. El sustrato presente en el medio determina el tipo de reactividad, lo que condiciona el proceso catalítico en el que se ve envuelto el catalizador. A continuación se hace una breve reseña de los principales procesos catalíticos en los que participan los complejos de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc. Se detallará, fundamentalmente, aquellos procesos más relacionados con el trabajo desarrollado por nuestro grupo de investigación y recogido en esta Memoria.

#### 1.3.1 Polimerización de olefinas activadas.

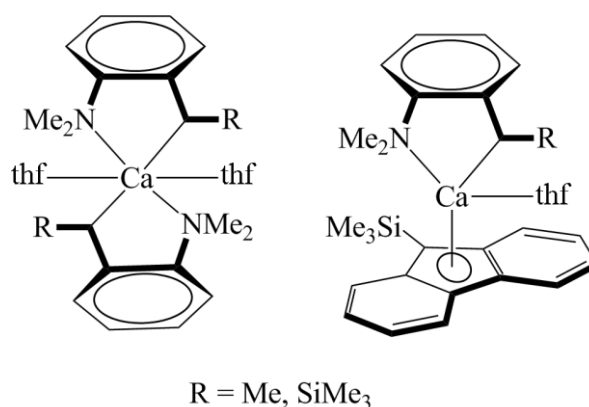


**Esquema 9:** reacción de polimerización de olefinas activadas.

Una de las primeras reacciones catalizadas por los derivados alquilo de metales alcalinos es la polimerización aniónica de olefinas conjugadas, como estireno, butadieno o isopreno (Esquema 9).<sup>12</sup> Con este tipo de reacciones se acuñó el término “polimerización viva”. También facilitó la síntesis de copolímeros por adición sucesiva de distintos monómeros. Sin embargo, tienen la desventaja de poseer una baja estereoselectividad en el proceso catalítico, dando lugar a polímeros atácticos.

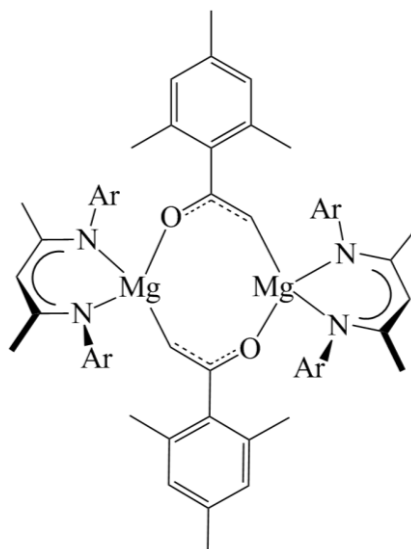
En este punto conviene diferenciar los términos iniciador y catalizador. Por un lado se habla de iniciador cuando se produce una cadena polimérica por cada centro activo (por regla general, por cada átomo metálico) y el peso molecular del polímero depende de la relación entre el monómero y el iniciador. Durante el proceso de polimerización no se dan etapas de terminación, por lo que se habla de polimerización viva. En cambio, se habla de catalizador cuando se genera más de una cadena polimérica por cada centro activo. Esto se debe a la existencia de procesos de terminación, en los que se genera una nueva especie activa en el proceso de polimerización y que, por tanto, puede iniciar una nueva cadena polimérica.

Así por ejemplo, se han utilizado complejos homo y heterolépticos de calcio (Figura 1) como precatalizadores en polimerización de estireno.<sup>13</sup> Los compuestos anteriores dan cierto grado de selectividad dependiendo, entre otros factores, de la concentración del monómero y también presentan un carácter de “polimerización viva”.



**Figura 1:** complejos de calcio empleados en polimerización de estireno.

Otra de las aplicaciones que ha tenido este tipo de precatalizadores es la polimerización de metacrilato de metilo (MMA). El complejo dinuclear de magnesio representado en la figura 2 es capaz de polimerizar MMA para generar polímeros sindiotácticos con bajos valores de polidispersidad (PDI = 1.1).<sup>14</sup>

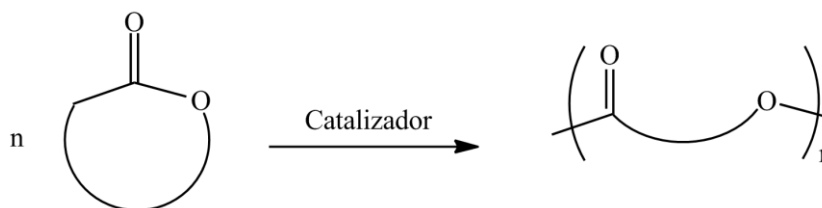


**Figura 2:** complejo de magnesio utilizado en polimerización de MMA.

### 1.3.2 Polimerización de ésteres cíclicos.

Las poliolefinas se han utilizado, desde su descubrimiento, de forma masiva para multitud de aplicaciones. La gran durabilidad de estos materiales ha supuesto un problema medioambiental, pues sus productos de desecho se acumulan en el medio ambiente. Además, se fabrican a partir de materias primas no renovables, como el petróleo. Por ello, durante las últimas dos décadas, se ha llevado a cabo un esfuerzo por desarrollar materiales alternativos que puedan sustituir a las poliolefinas.

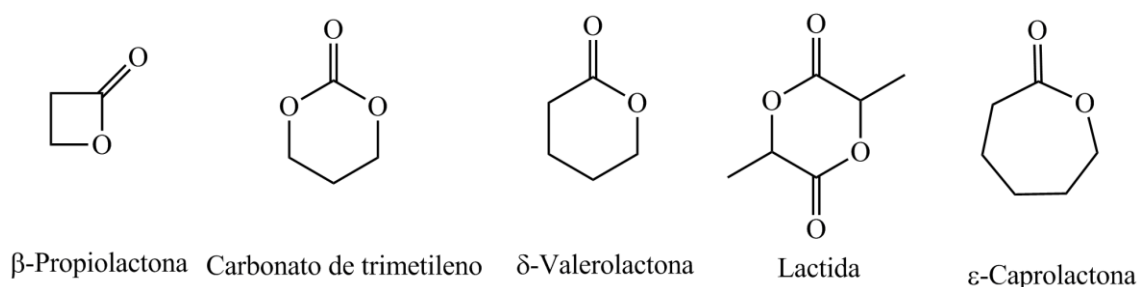
Un tipo de compuestos que ha surgido dentro de este ámbito son los poliésteres, que pueden prepararse por policondensación de un diácido y un dialcohol o mediante polimerización por apertura de anillo (ROP por sus siglas en inglés) de ésteres cíclicos (Esquema 10). La polimerización por ROP ofrece mejor control sobre el peso molecular y polidispersidad del polímero resultante.



**Esquema 10:** polimerización de ésteres cíclicos por apertura de anillo.

Para promover las reacciones de polimerización por apertura de anillo se han utilizado complejos metálicos, tanto de las series de transición como de los grupos principales. Al igual que en el caso anterior, las polimerizaciones suelen tener carácter de polimerización viva. Las ventajas e inconvenientes de cada tipo de catalizador/iniciador están descritas en varios artículos de revisión.<sup>15</sup>

En la figura 3 se ilustran los monómeros más empleados para preparar distintos tipos de poliésteres. Entre ellos, cabe destacar la lactida. Aparte de las buenas propiedades físicas y térmicas de los polímeros formados a partir de dicho monómero, éste puede ser obtenido a partir de fuentes renovables, como el maíz o la patata. Las reacciones de polimerización de lactida, así como los catalizadores más importantes empleados en la bibliografía, se describirán en el capítulo 4.

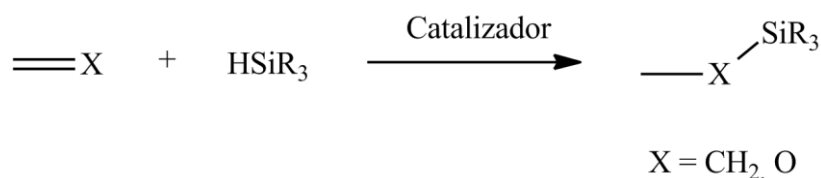


**Figura 3:** distintos monómeros usados en la ROP.

### 1.3.3 Reacciones de hidroelementación.

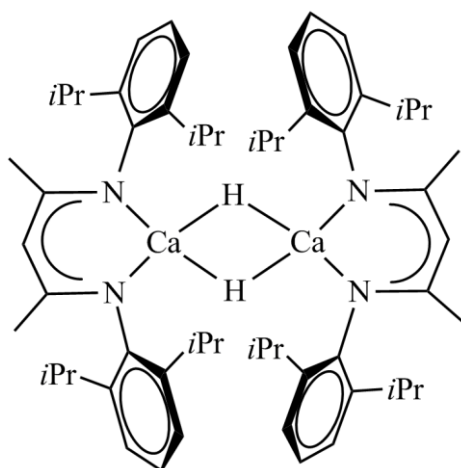
#### 1.3.3.1 Hidrosililación de olefinas y cetonas.

La funcionalización de sustratos insaturados es una herramienta útil en química orgánica. En la bibliografía se pueden encontrar ejemplos de catalizadores basados en metales alcalinotérreos que favorecen las reacciones de hidrosililación de olefinas y cetonas. Una representación general de este tipo de proceso se ilustra en el esquema 11.



**Esquema 11:** esquema general de reacción de hidrosililación de olefinas y cetonas.

Los compuestos de calcio empleados para la polimerización de estireno que se han mencionado con anterioridad también se han empleado en la hidrosililación de olefinas.<sup>16</sup> Estos compuestos son activos frente a sustratos como 1,1-difeniletileno, estireno y 1,3-ciclohexadieno. Además, se han utilizado hidruros moleculares de calcio como catalizadores en este tipo de transformaciones. Harder ha llevado a cabo un trabajo pionero con la síntesis del complejo que se representa en la figura 4.<sup>17</sup> El compuesto es activo en la hidrosililación de cetonas en presencia de fenilsilano.<sup>18</sup> Sin embargo, no es activo en la hidrosililación de olefinas. En concreto, es capaz de dar los correspondientes silil éteres de los sustratos benzofenona, acetofenona o ciclohexanona.

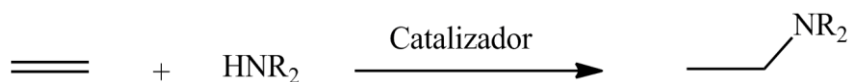


**Figura 4:** hidruro molecular de calcio aislado por Harder en 2006.

### 1.3.3.2 Reacciones de hidroaminación

Los procesos de hidroaminación de enlaces insaturados son útiles a la hora de preparar aminas o iminas. Sin embargo, necesitan la presencia de

un catalizador para que se produzcan en unas condiciones de reacción suaves (Esquema 12).



**Esquema 12:** reacción general de hidroaminación.

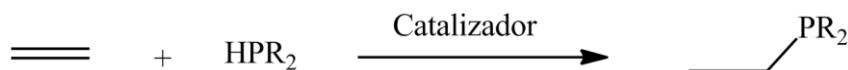
Al igual que se ha descrito en los procesos de polimerización de ésteres cíclicos, hay un variado número de catalizadores de metales de transición y de los grupos principales que pueden catalizar estas reacciones. En la literatura existen varios artículos de revisión que resumen los catalizadores más interesantes.<sup>19</sup>

Los catalizadores con metales alcalinotérreos deben poseer un enlace M–X de carácter básico y por aminólisis se genera un grupo amido M–NR<sub>2</sub>. Tras esta reacción se produce la inserción de la olefina en el enlace M–N, formándose otro enlace M–C. Por tanto, en el proceso catalítico de hidroaminación se pone de manifiesto la reactividad de los compuestos organometálicos y de coordinación de los elementos alcalinotérreos mencionada con anterioridad. En el capítulo 5 se realizará una descripción detallada de las particularidades mecánicas de este tipo de transformaciones, así como de los principales catalizadores de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc que se pueden encontrar en la bibliografía.

### 1.3.3.3 Otras reacciones de hidroelementación.

Aparte de las reacciones de hidrosililación e hidroaminación mencionadas, en la bibliografía pueden encontrarse más ejemplos de reacciones de hidroelementación de enlaces insaturados, tales como hidrofosfanación de olefinas e hidrofosfonilación de cetonas y aldehídos.

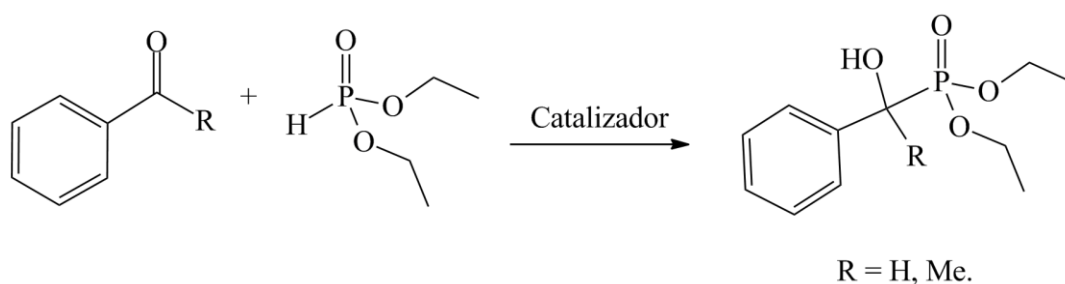
El fundamento de la reacción de hidrofosfanación es muy similar al descrito para las reacciones de hidroaminación. Mediante reacción entre una olefina o un alquino y un fosfano, en presencia de un catalizador, se obtiene un nuevo fosfano funcionalizado (Esquema 13).



**Esquema 13:** reacción general de hidrofosfanación.

Las reacciones de hidrofosfanación pueden ser catalizadas por complejos de metales alcalinotérreos y cinc y, al igual que en el caso anterior, deben poseer un enlace M–X básico que pueda formar la especie activa M–PR<sub>2</sub>.<sup>20</sup>

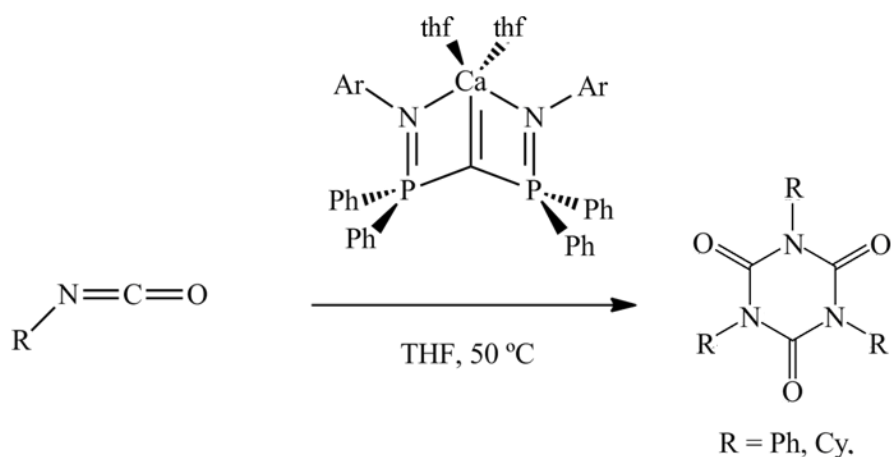
Por otra parte, la hidrofosfonilación de cetonas y aldehídos es una reacción muy útil a la hora de preparar α-hidroxifosfonatos (Esquema 14) y recientemente se ha descrito la aplicación de complejos de metales alcalinotérreos como catalizadores en este tipo de transformaciones orgánicas.<sup>21</sup>



**Esquema 14:** reacción general de hidrofosfonilación de cetonas y aldehídos.

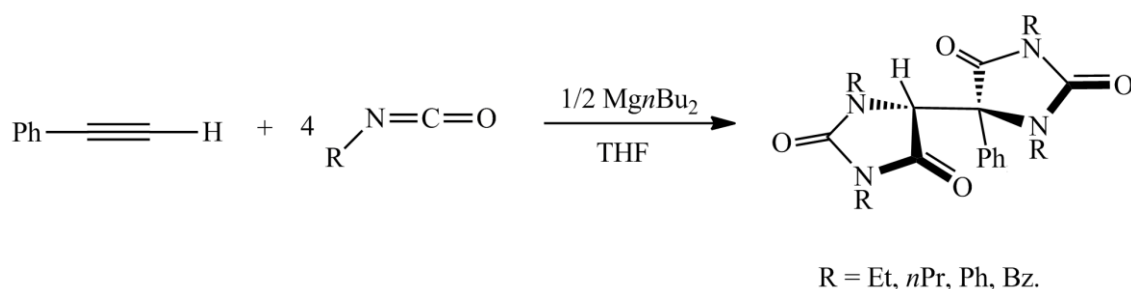
### 1.3.4 Otras transformaciones orgánicas.

Además de los procesos catalíticos antes mencionados, también se encuentran descritas en la bibliografía otras transformaciones orgánicas catalizadas por compuestos de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc. De esta manera, se ha descrito la funcionalización de isocianatos para dar otras moléculas orgánicas interesantes. En 2007 Hill publicó la trimerización de fenil y ciclohexil isocianato mediante un complejo carbeno de calcio (Esquema 15).<sup>22</sup> El proceso es considerablemente más rápido cuando se emplea fenil isocianato en vez de ciclohexil isocianato, ya que se requiere menos tiempo y carga de catalizador (3h y 1% mol vs 7d 5% mol) para dar altas conversiones.



**Esquema 15:** trimerización de isocianatos descrito por Hill.

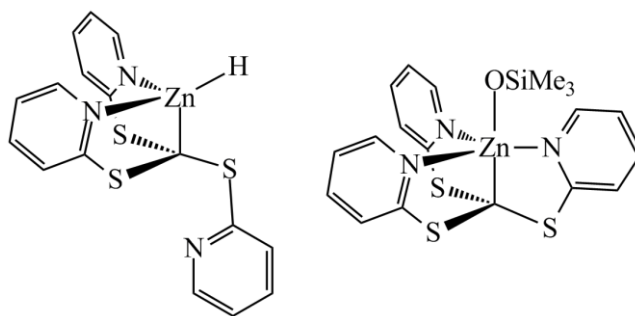
Más tarde el mismo autor publicó la funcionalización de una molécula de fenilacetileno con cuatro de isocianato para dar una bis(imidazolidin-2,4-diona), tal y como está representada en el esquema 16.<sup>23</sup> Para ello, se emplea di-*n*-butil magnesio comercial en una proporción 2:1 (PhCCH: Mg) en THF.



**Esquema 16:** síntesis de cuatro ejemplos de bis(imidazolidin-2,4-diona) en presencia de Mg nBu<sub>2</sub>.

Recientemente Parkin ha descrito la utilización de complejos de cinc (Figura 5) como catalizadores para la producción de H<sub>2</sub> a partir de metanol y fenilsilano. Además, estos compuestos también son activos como catalizadores en la hidrosililación de CO<sub>2</sub>, cetonas y aldehídos.<sup>24</sup>

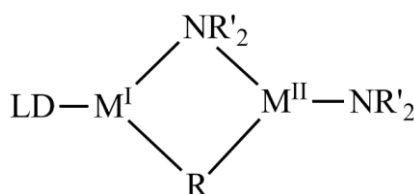




**Figura 5:** catalizadores de cinc preparados por Parkin.

## 1.4 Reactividad de compuestos heterobimetálicos.

Los compuestos “ato” son derivados heterobimetálicos que pueden formarse con la presencia de derivados alquilo o amido de un metal alcalino y un metal alcalinotérreo o cinc y se han empleado con éxito en la activación de enlaces C–H aromáticos. A modo de ejemplo, el magnesiano de litio “LiMgBu<sub>3</sub>” se ha utilizado para activar sustratos relativamente inertes, como tiofenos y oxazoles.<sup>25</sup> Especialmente interesantes son los compuestos “ato” heterolépticos. Mulvey y Hevia han preparado una serie de compuestos del tipo [(LD)M<sup>I</sup>M<sup>II</sup>(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>R’] (Figura 6: LD es una molécula con capacidad coordinativa, M<sup>I</sup> es un metal alcalino, M<sup>II</sup> es Mg o Zn, NR<sub>2</sub> es una amida secundaria y R’ es un alquilo). De esta forma, variando cada uno de los cinco componentes de la molécula se puede obtener una amplia gama de compuestos, cada uno con un comportamiento químico singular. Los complejos anteriores se han utilizado para activar una variedad amplia de sustratos orgánicos. Cabe destacar su reactividad frente a benceno y tolueno,<sup>4a,4d,8b,26</sup> anisol,<sup>8c,27</sup> *N,N*-dimetilanilina,<sup>28</sup> *N,N*-(di-*isopropil*)benzamida,<sup>29</sup> ferroceno,<sup>8a</sup> rutenoceno u osmoceno.<sup>30</sup>



**Figura 6:** esquema general de los compuestos heterobimetálicos preparados por Mulvey y Hevia.

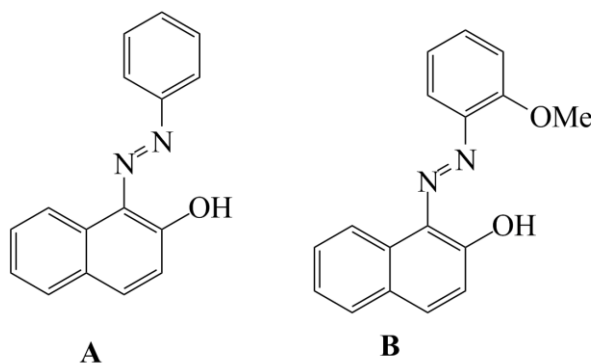
## 1.5 Objetivos y distribución de la tesis doctoral.

Nuestro grupo de investigación ha venido preparando compuestos organometálicos como catalizadores en procesos de polimerización de olefinas. Debido al interés que han despertado los poliésteres y los policarbonatos como alternativa a los polímeros tradicionales basados en derivados del petróleo nos planteamos como objetivo general de la presente Tesis Doctoral el estudio de compuestos de elementos de los grupos principales capaces de catalizar la formación de dichos materiales. Aunque en nuestro grupo tradicionalmente se ha trabajado con metales de los primeros grupos de transición, las posibilidades que ofrecen los metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc nos llevaron a plantear el estudio de catalizadores basados en complejos de dichos metales.

A lo largo de la Memoria y en cada uno de los siguientes capítulos se irán describiendo de forma detallada los objetivos concretos planteados. En este apartado, se mencionarán simplemente los objetivos generales que motivaron el desarrollo del trabajo realizado.

### 1.5.1 Estudio de compuestos estabilizados por coordinación de ligandos con una funcionalidad azo.

Los ligandos azo son derivados de los compuestos *salen* y *hemisalen*. El enlace  $-N=N-$  que presentan puede proporcionarles un comportamiento muy interesante desde el punto de vista tanto electrónico como estructural. Además, se ha introducido un grupo metoxo adicional con capacidad coordinativa con el objetivo de estudiar su influencia en el proceso de polimerización (Figura 7).

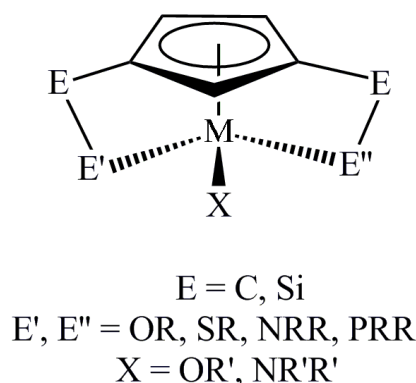


**Figura 7:** ligandos con funcionalidad *azo* utilizados a lo largo de la memoria.

Por ello, nos planteamos la coordinación de los ligandos anteriores a metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc y la posterior caracterización espectroscópica y estructural de los complejos formados. Dado que este tipo de compuestos suele dar estructuras complejas en estado sólido, conocer y comparar la forma en que dichas moléculas se organizan en disolución y en estado cristalino puede ser de utilidad a la hora de explicar su comportamiento químico. Una vez sintetizados los compuestos homometálicos nos planteamos la posibilidad de preparar los respectivos compuestos heterobimetálicos, que pueden presentar reactividades únicas que no se observan en los respectivos compuestos monometálicos. Una vez que los complejos hayan sido preparados y caracterizados se procederá a llevar a cabo el estudio catalítico de polimerización de lactida.

### **1.5.2 Estudio de complejos quirales.**

Para lograr procesos catalíticos enantioselectivos nos marcamos como objetivo el diseño de ligandos que al coordinarse al centro metálico formaran un compuesto quiral. Debido a los buenos resultados obtenidos previamente en nuestro grupo de investigación en la síntesis y estudio catalítico de compuestos con un ligando ciclopentadienilo con dos grupos puente al centro metálico,<sup>31</sup> nos propusimos crear ligandos similares con dos grupos hemilábiles distintos. De esta forma, cuando dicho ligando se coordina al metal, se formará un complejo con un centro asimétrico (Figura 8). Tras preparar un ligando con las características anteriores se pretende realizar la síntesis de los respectivos derivados heterolépticos de magnesio, calcio y cinc. Los compuestos preparados se caracterizarán por métodos espectroscópicos. Una vez sintetizados y caracterizados, se llevará a cabo el objetivo final, su estudio como catalizadores en procesos de hidroaminación intramolecular.



**Figura 8:** complejos ciclopentadienilo con dos grupos puente distintos.

Para presentar el trabajo realizado, la Memoria se distribuye de la siguiente manera:

- El Capítulo 1 es una introducción básica de los conceptos que se van a utilizar a lo largo de la Memoria y se lleva a cabo un repaso del comportamiento químico y de los métodos de síntesis de los compuestos de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc, así como de los compuestos heterobimetálicos de estos metales. Además, se resumen las principales reacciones catalíticas en las que intervienen como catalizadores.
- El Capítulo 2 se centra en la síntesis y caracterización espectroscópica y estructural de compuestos de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc con los ligandos fenilazonaftoxo (con y sin grupo metoxo). Tras una introducción de los conceptos y técnicas empleadas a lo largo del capítulo, se detallarán los resultados obtenidos con los metales alcalinos litio, sodio y potasio. Después se discutirán los resultados encontrados para los metales magnesio, cinc y calcio. Para finalizar, se detallará la síntesis y caracterización de un compuesto heterobimetálico de litio y magnesio.
- El Capítulo 3 se centra en la síntesis y caracterización de compuestos con un ligando ciclopentadienilo doblemente funcionalizado. Se describirá la síntesis del precursor del ligando y posteriormente se discutirán los resultados obtenidos en la preparación de los compuestos metálicos. En el caso de los

compuestos de magnesio y cinc se comparará la síntesis y comportamiento químico de los correspondientes derivados neutros y catiónicos.

- En el Capítulo 4 se detallan los resultados obtenidos en las reacciones catalíticas de polimerización de *rac* y L-lactida cuando se emplean los compuestos descritos en el Capítulo 2 como catalizadores. A lo largo del capítulo se discutirá la influencia de distintos factores como la temperatura, disolvente, ligando y centro metálico de los catalizadores en la actividad catalítica que exhiben y en la estructura de los polímeros formados. Para finalizar el capítulo, se llevará a cabo un estudio de los mecanismos que siguen los catalizadores empleados.
- El Capítulo 5 trata sobre las reacciones catalíticas de hidroaminación intramolecular catalizadas por los compuestos descritos a lo largo del Capítulo 3. Tras una introducción de los conceptos básicos empleados en el capítulo y los antecedentes bibliográficos, se discute la influencia de distintos factores, tales como el centro metálico, temperatura, concentración de catalizador o naturaleza del sustrato sobre el proceso catalítico. Por último, se describe la elucidación de los mecanismos de reacción que siguen los catalizadores a través de estudios cinéticos y de la reactividad encontrada entre los catalizadores y los sustratos.
- En el Capítulo 6 se describen las condiciones generales de trabajo experimental empleadas a lo largo de la Tesis Doctoral, además de la preparación de todos los compuestos sintetizados y de las reacciones catalíticas de polimerización e hidroaminación.
- En el Capítulo 7 se recogen las conclusiones más importantes que se pueden obtener de los resultados discutidos a lo largo de la Memoria.
- El Capítulo 8 es un resumen en inglés de los resultados recogidos a lo largo de la Memoria. Consta de una introducción, además de la discusión de los resultados más importantes y las conclusiones que se pueden extraer de los mismos.

- Por último, se incluye un apéndice con una selección de los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los compuestos descritos durante la Memoria.

El trabajo de investigación llevado a cabo durante la realización de la presente Tesis Doctoral ha sido publicado parcialmente y ha dado lugar a las siguientes contribuciones científicas:

- “Synthesis and Structure of Homo- and Heterometallic Lithium-Magnesium Complexes and Their Reactivity in the ROP of *rac*-Lactide” Carlos Gallegos, Vanessa Tabernero, Francisco M. García-Valle, Marta E. G. Mosquera, Tomás Cuenca y Jesús Cano. *Organometallics*, **2013**, 32, 6624-6627.
- “Catalizadores Organometálicos para la Polimerización de Lactida por Apertura de Anillo. Carlos Gallegos, Jesús Cano, Vanessa Tabernero y Tomás Cuenca. Terceras Jornadas de Jóvenes Investigadores de la Universidad de Alcalá, UAH, **2010**, 379-388.
- Phenylazonaphtol Complexes of Magnesium, Calcium and Zinc and Their Use in Polymerization of Cyclic Esters. Carlos Gallegos, Jesús Cano, Vanessa Tabernero y Tomás Cuenca. International School on Polymer Synthesis and Characterization. ISOPSC 2010, Fisciano (Italia) Póster P4, 27 de Junio-2 de Julio de 2010.
- Complejos fenilazonaftoxo de magnesio, calcio y cinc y su uso en polimerización de ésteres cíclicos. Carlos Gallegos, Jesús Cano, Vanessa Tabernero y Tomás Cuenca. XXVIII Reunión del Grupo Especializado de Química Organometálica, Póster P-199, 3-10 de Septiembre de 2010.
- Ring-Opening Polymerization of lactide with lithium-magnesium heterobimetallic complex. Carlos Gallegos, Jesús Cano, Vanessa Tabernero, Marta E.G. Mosquera y Tomás Cuenca. XXV Internacional Conference on Organometallic Chemistry. ICOMC 2012, Lisboa (Portugal), Póster PB-188, 2-7 de Septiembre de 2012.

## 1.6 Bibliografía.

- (1) Grignard, V. *Ann. Chim. Phys.* **1901**, 24, 433-490.
- (2) Schlenk, W.; Holtz, J. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, 50, 262-274.
- (3) Schlenk, W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, 62, 920-924.
- (4) (a) Armstrong, D. R.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; Rowlings, R. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 131-133. (b) Kitagawa, K.; Inoue, A.; Shinokubo, H.; Oshima, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2481-2483. (c) Krasovskiy, A.; Krasovskaya, V.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2958-2961. (d) Andrikopoulos, P. C.; Armstrong, D. R.; Graham, D. V.; Hevia, E.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; O'Hara, C. T.; Talmard, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3459-3462.
- (5) (a) Chen, M. T.; Chang, P. J.; Huang, C. A.; Peng, K. F.; Chen, C. T. *Dalton Trans.* **2009**, 9068-9074. (b) Chuang, H. J.; Weng, S. F.; Chang, C. C.; Lin, C. C.; Chen, H. Y. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9601-9607. (c) Cushion, M. G.; Meyer, J.; Health, A.; Schwarz, A. D.; Fernandez, I.; Breher, F.; Mountford, P. *Organometallics* **2010**, 29, 1174-1190. (d) Piesik, D. F. J.; Range, S.; Harder, S. *Organometallics* **2008**, 27, 6178-6187. (e) Sarazin, Y.; Rosca, D.; Poirier, V.; Roisnel, T.; Silvestru, A.; Maron, L.; Carpentier, J. F. *Organometallics* **2010**, 29, 6569-6577. (f) Wang, Y.; Zhao, W.; Liu, D. T.; Li, S. H.; Liu, X. L.; Cui, D. M.; Chen, X. S. *Organometallics* **2012**, 31, 4182-4190.
- (6) (a) Darensbourg, D. J.; Choi, W.; Karroonnirun, O.; Bhuvanesh, N. *Macromolecules* **2008**, 41, 3493-3502. (b) Hill, M. S.; Hitchcock, P. B. *Chem. Commun.* **2003**, 1758-1759. (c) Jochmann, P.; Maslek, S.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Organometallics* **2011**, 30, 1991-1997. (d) Johns, A. M.; Chmely, S. C.; Hanusa, T. P. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1380-1384.
- (7) (a) Garcés, A.; Sánchez-Barba, L. F.; Alonso-Moreno, C.; Fajardo, M.; Fernández-Baeza, J.; Otero, A.; Lara-Sánchez, A.; Lopez-Solera, I.; Rodríguez, A. M. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2859-2871. (b) Kim, D. Y.; Girolami, G. S. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4942-4948. (c) Sánchez-Barba, L. F.; Garcés, A.; Fernández-Baeza, J.; Otero, A.; Alonso-Moreno, C.; Lara-Sánchez, A.; Rodríguez, A. M. *Organometallics* **2011**, 30, 2775-2789.
- (8) (a) Clegg, W.; Henderson, K. W.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; O'Hara, C. T.; Rowlings, R. B.; Tooke, D. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3902-3905. (b) Hevia, E.; Gallagher, D. J.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; O'Hara, C. T.; Talmard, C. *Chem. Commun.* **2004**, 2422-2423. (c) Clegg, W.; Dale, S. H.; Drummond, A. M.; Hevia, E.; Honeyman, G. W.; Mulvey, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7434-7435. (d) Mosrin, M.; Knochel, P. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 1468-1477. (e) Lichtenberg, C.; Spaniol, T. P.; Peckermann, I.; Hanusa, T. P.; Okuda, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 811-821.

- (9) (a) Pan, X. B.; Yang, X. Z.; Chen, L. H.; Wu, J. C.; Tang, N. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 919-923. (b) Zuñiga, M. F.; Kreutzer, J.; Teng, W.; Ruhlandt-Senge, K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10400-10409. (c) Hsueh, M.-L.; Ko, B.-T.; Athar, T.; Lin, C.-C.; Wu, T.-M.; Hsu, S.-F. *Organometallics* **2006**, *25*, 4144-4149. (d) Aspinall, H. C.; Bickley, J. F.; Dwyer, J. L. M.; Greeves, N.; Kelly, R. V.; Steiner, A. *Organometallics* **2000**, *19*, 5416-5423. (e) Chen, H. Y.; Liu, M. Y.; Sutar, A. K.; Lin, C. C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 665-674.
- (10) (a) Campbell, R.; Cannon, D.; García-Alvarez, P.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; Robertson, S. D.; Sassmannshausen, J.; Tuttle, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13706-13717. (b) Hevia, E.; Henderson, K. W.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E. *Organometallics* **2006**, *25*, 1778-1785. (c) Li, W. Y.; Zhang, Z. J.; Yao, Y. M.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Organometallics* **2012**, *31*, 3499-3511. (d) Normand, M.; Kirillov, E.; Roisnel, T.; Carpentier, J. F. *Organometallics* **2012**, *31*, 1448-1457.
- (11) Fleckenstein, J. E.; Koszinowski, K. *Organometallics* **2011**, *30*, 5018-5026.
- (12) Szwarc, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168-1169.
- (13) (a) Feil, F.; Muller, C.; Harder, S. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 56-63. (b) Harder, S.; Feil, F.; Weeber, A. *Organometallics* **2001**, *20*, 1044-1046.
- (14) Dove, A. P.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **2002**, 1208-1209.
- (15) (a) Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147-6176. (b) Stanford, M. J.; Dove, A. P. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 486-494. (c) Thomas, C. M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 165-173. (d) Wheaton, C. A.; Hayes, P. G.; Ireland, B. J. *Dalton Trans.* **2009**, 4832-4846. (e) Wu, J. C.; Yu, T. L.; Chen, C. T.; Lin, C. C. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 602-626. (f) Ajellal, N.; Carpentier, J. F.; Guillaume, C.; Guillaume, S. M.; Helou, M.; Poirier, V.; Sarazin, Y.; Trifonov, A. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8363-8376. (g) Sauer, A.; Kapelski, A.; Fliedel, C.; Dagorne, S.; Kol, M.; Okuda, J. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9007-9023.
- (16) Buch, F.; Brettar, H.; Harder, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2741-2745.
- (17) Harder, S.; Brettar, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3474-3478.
- (18) Spielmann, J.; Harder, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1480-1486.
- (19) (a) Müller, T. E.; Hultsch, K. C.; Yus, M.; Foubelo, F.; Tada, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795-3892. (b) Hong, S.; Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673-686. (c) Hesp, K. D.; Stradiotto, M. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1192-1207.
- (20) (a) Crimmin, M. R.; Barrett, A. G. M.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Procopiou, P. A. *Organometallics* **2007**, *26*, 2953-2956. (b) Al-Shboul, T. M. A.; Pálfi, V. K.; Yu, L.; Kretschmer, R.; Wimmer, K.; Fischer, R.;



- Görls, H.; Reiher, M.; Westerhausen, M. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 216-227. (c) Liu, B.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F.; Sarazin, Y. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13445-13462. (d) Liu, B.; Roisnel, T.; Carpentier, J. F.; Sarazin, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4943-4946. (e) Hu, H.; Cui, C. *Organometallics* **2012**, *31*, 1208-1211.
- (21) Liu, B.; Carpentier, J.-F.; Sarazin, Y. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13259-13264.
- (22) Orzechowski, L.; Harder, S. *Organometallics* **2007**, *26*, 2144-2148.
- (23) Hill, M. S.; Liptrot, D. J.; Mahon, M. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5364-5367.
- (24) Sattler, W.; Parkin, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17462-17465.
- (25) (a) Bayh, O.; Awad, H.; Mongin, F.; Hoarau, C.; Bischoff, L.; Trecourt, F.; Queguiner, G.; Marsais, F.; Blanco, F.; Abarca, B.; Ballesteros, R. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5190-5196. (b) Bayh, O.; Awad, H.; Mongin, F.; Hoarau, C.; Trecourt, F.; Queguiner, G.; Marsais, F.; Blanco, F.; Abarca, B.; Ballesteros, R. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4779-4784.
- (26) Armstrong, D. R.; Clegg, W.; Dale, S. H.; Graham, D. V.; Hevia, E.; Hogg, L. M.; Honeyman, G. W.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E. *Chem. Commun.* **2007**, 598-600.
- (27) (a) Clegg, W.; Conway, B.; García-Alvarez, P.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; Russo, L.; Sassmannshausen, J.; Tuttle, T. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10702-10706. (b) Clegg, W.; Conway, B.; Hevia, E.; McCall, M. D.; Russo, L.; Mulvey, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2375-2384.
- (28) Armstrong, D. R.; Clegg, W.; Dale, S. H.; Hevia, E.; Hogg, L. M.; Honeyman, G. W.; Mulvey, R. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3775-3778.
- (29) Clegg, W.; Dale, S. H.; Harrington, R. W.; Hevia, E.; Honeyman, G. W.; Mulvey, R. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2374-2377.
- (30) Andrikopoulos, P. C.; Armstrong, D. R.; Clegg, W.; Gilfillan, C. J.; Hevia, E.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; O'Hara, C. T.; Parkinson, J. A.; Tooke, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11612-11620.
- (31) (a) Cano, J.; Royo, P.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2495-2497. (b) Santamaria, D.; Cano, J.; Royo, P.; Mosquera, M. E. G.; Cuenca, T.; Frutos, L. M.; Castano, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5828-5830. (c) Londaitzbehere, A.; Cuenca, T.; Mosquera, M. E. G.; Cano, J.; Milione, S.; Grassi, A. *Organometallics* **2012**, *31*, 2108-2111. (d) Sudupe, M.; Cano, J.; Royo, P.; Mosquera, M. E. G.; Frutos, L. M.; Castano, O. *Organometallics* **2010**, *29*, 263-268.



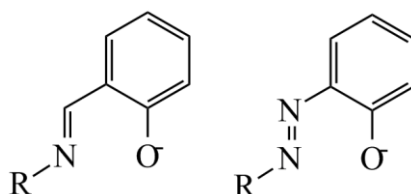
**Capítulo 2:**

**Síntesis y caracterización de complejos  
fenilazonaftoxo.**



## 2.1 Introducción.

En el capítulo 1 se han comentado las ventajas de la utilización como catalizadores de compuestos de metales del bloque s frente a complejos de metales de transición. Para estabilizar complejos utilizados como catalizadores en procesos de polimerización, habitualmente se han empleado ligandos del tipo iminofenoxo, tanto con metales de transición<sup>1</sup> como con metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc.<sup>2</sup> Con el objetivo de introducir modificaciones fundamentalmente electrónicas en los complejos metálicos a través de la modificación de los ligandos, en nuestro grupo de investigación nos planteamos sustituir en las moléculas tipo iminofenoxo el grupo imino ( $-\text{C}=\text{N}-$ ) por un grupo azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), generando ligandos tipo azofenoxo (Figura 1), que además de tener propiedades electrónicas diferentes y atractivas, puede proporcionar propiedades fotocromáticas cuando se encuentra conjugado con anillos aromáticos.<sup>3</sup> Si se comparan las propiedades dadoras yceptoras del grupo *azo* con el grupo imino se observa que la capacidad dadora  $\sigma$  del grupo *azo* es menor que la del grupo imino, mientras que su capacidad aceptora  $\pi$  es mayor. Este comportamiento es debido a que el grupo *azo* presenta un orbital  $\pi^*$  más accesible que el grupo imino, y por ello su capacidad aceptora se ve realzada. El efecto introducirá en los complejos azofenoxo diferencias estructurales y catalíticas frente a otros catalizadores con grupos iminofenoxo o incluso aminoalcoxo e iminoalcoxo.



**Figura 1:** ligandos iminofenoxo (izquierda) y azofenoxo (derecha).

Por ello, el primer objetivo que nos propusimos al comienzo de nuestro trabajo fue la síntesis y caracterización de complejos homometálicos y heterobimetálicos de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc con ligandos tipo azonaftoxo. Tal y como se ha comentado en el capítulo 1 los

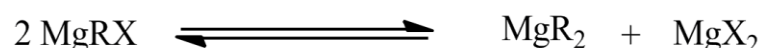
complejos heterobimetálicos presentan en muchos procesos mayor reactividad a la vez que mayor selectividad que los derivados homometálicos, debido a efectos sinérgicos y cooperativos entre los metales implicados.

En la presente introducción conviene considerar que una peculiaridad de los complejos del bloque s es su comportamiento químico y estructural en disolución. Por ello, comentaremos los problemas de estabilidad que los complejos de metales del grupo 2 presentan en disolución (equilibrio de Schlenk), las características de los compuestos heterobimetálicos así como la posibilidad de la aplicación de técnicas espectroscópicas de difusión para la caracterización en disolución de este tipo de complejos. En muchos compuestos del bloque s y cinc las estructuras en disolución y en estado sólido no suelen coincidir, lo que es debido a la tendencia que tienen a dar estructuras en estado sólido con un grado de asociación alto. Para poseer una mayor información del comportamiento químico en disolución es importante disponer de un conocimiento lo más exacto posible de su comportamiento estructural, por ello se han llevado a cabo en la última década estudios de difusión de muchos compuestos de coordinación y organometálicos.<sup>4</sup> Para terminar y poder comparar los resultados obtenidos durante el transcurso de la presente Tesis Doctoral con los publicados con anterioridad en la bibliografía, se hará un repaso a los compuestos metálicos que presentan ligandos con un enlace tipo *azo* en su estructura.

### **2.1.1 El equilibrio de Schlenk en la química de los complejos de metales del grupo 2.**

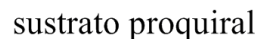
El uso de complejos de metales del grupo 2 como catalizadores en diferentes reacciones químicas ha sido de gran interés, tanto desde el punto de vista académico como industrial. En muchos casos la sustancia que actúa como precatalizador o catalizador requiere, para su estabilización, la presencia de uno o más ligandos auxiliares que suelen poseer átomos dadores como O, N, P ó S. No obstante, en muchos casos, se necesita de un grupo activo que favorezca el proceso catalítico. Dichos grupos suelen ser alcóxidos ( $-OR$ ), amidas secundarias ( $-NR_2$ ) o alquilos.

Los compuestos heterolépticos (sustancias con dos o más grupos distintos) de metales del grupo 2, cuando se encuentran en disolución, tienen tendencia a formar un equilibrio con sus respectivas especies homolépticas (sustancias que sólo tienen un tipo de ligando), conocido como “equilibrio de Schlenk” (Esquema 1). Desde el punto de vista catalítico es un inconveniente, puesto que da lugar a tres especies potencialmente activas con la consiguiente pérdida del control sobre la actividad y selectividad del proceso catalítico.



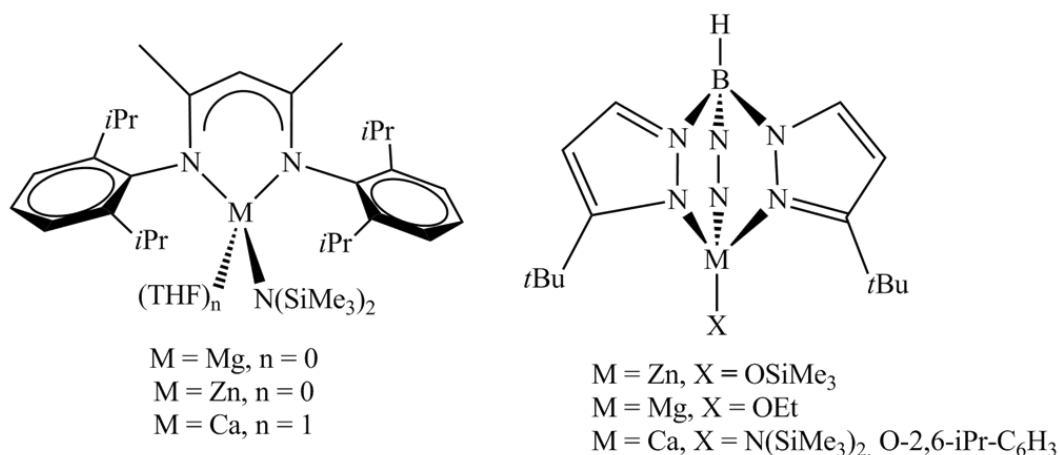
**Esquema 1:** equilibrio de Schlenk.

Aunque las sustancias con todos sus grupos iguales (compuestos homolépticos) pueden ser interesantes en los procesos catalíticos, la presencia de ligandos diferentes (complejos heterolépticos) es importante por varios factores. Los compuestos de los metales alcalinotérreos tienen tendencia a dar especies poliméricas provocando que sean insolubles en la mayoría de los disolventes empleados en Química Organometálica. La presencia de ligandos orgánicos ayuda a aumentar la solubilidad de la especie catalíticamente activa dando lugar a procesos químicos más reproducibles. Por otro lado, en los procesos enantioselectivos (Figura 2), la presencia de la especie heteroléptica es fundamental, ya que los ligandos quirales presentes en la molécula suelen ser los que inducen dicha selectividad.<sup>5</sup> Por ello, mientras que uno de los ligandos unidos al metal induce la enantioselectividad del proceso ( $L^*$  en la Figura 2), el otro ligando ( $X$  en la Figura 2) reacciona con el sustrato para dar lugar al proceso catalítico.



**Figura 2:** catálisis enantioselectiva catalizada por un compuesto con un ligando quiral.

La tendencia que tienen los metales alcalinotérreos a formar el equilibrio de Schlenk aumenta conforme se desciende en el grupo 2, pues en este sentido aumenta el tamaño del metal y su carácter iónico. Por tanto, uno de los mayores retos que presenta la síntesis de catalizadores con metales del grupo 2 es reducir o eliminar la tendencia que tienen sus compuestos a dar dicho equilibrio. Con dicho objetivo se han buscado distintas alternativas para solucionar este inconveniente. Una de las más recurrentes es emplear un ligando monoaniónico espectador muy voluminoso que satura la esfera de coordinación del metal y dificulta la formación del compuesto con dos ligandos iguales por impedimento estérico.<sup>6</sup> Los complejos con ligandos  $\beta$ -dicetoiminato y tris(pirazolil)borato que se ilustran en la figura 3 presentan las propiedades anteriores y por ello se han empleado con éxito a la hora de estabilizar los compuestos heterolépticos correspondientes.

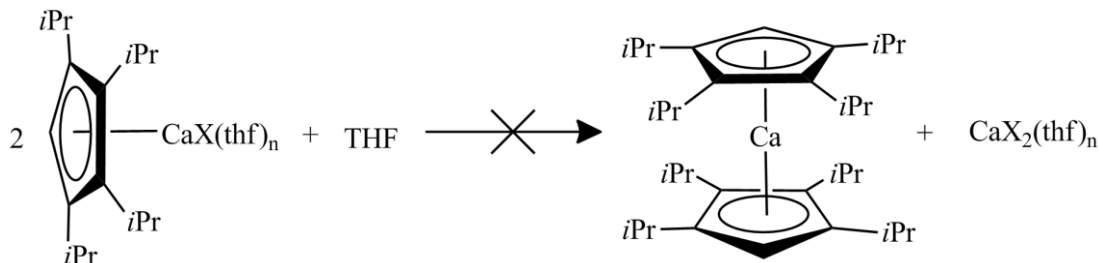


**Figura 3:** compuestos de magnesio, calcio y cinc con ligandos  $\beta$ -dicetoiminato y tris(pirazolil)borato.

La utilización de disolventes dados que puedan estabilizar los compuestos heterolépticos también se ha utilizado para evitar el equilibrio

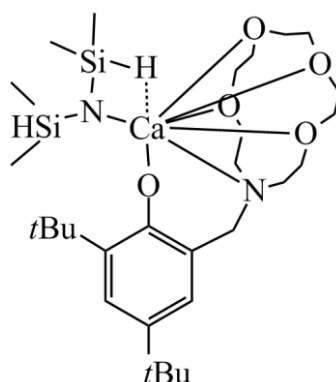


de Schlenk. La coordinación de una o más moléculas de disolvente puede saturar la esfera de coordinación del metal y estabilizar el compuesto deseado (Figura 4). Sin embargo, la influencia que ejerce el disolvente dentro del equilibrio de Schlenk no está clara y es objeto de controversia.<sup>7</sup>



**Figura 4:** comportamiento de compuestos heterolépticos de calcio en disolución de THF.

Otra estrategia que se ha empleado para estabilizar determinados complejos frente al equilibrio de Schlenk es modificar el número de átomos de un ligando que se coordinan al metal, que es muy similar al *efecto quelato*. Al aumentar el número de átomos conectados al metal se logra estabilizar el compuesto y así impedir el equilibrio de Schlenk.<sup>8</sup> Habitualmente, el ligando espectador es objetivo de dichas modificaciones. Sin embargo, Carpentier y Sazarin han introducido una estrategia distinta. Al variar el grupo activo  $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  por  $-\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$  han conseguido una estabilización adicional del centro metálico mediante interacción agóstica M–H (Figura 5).<sup>9</sup>

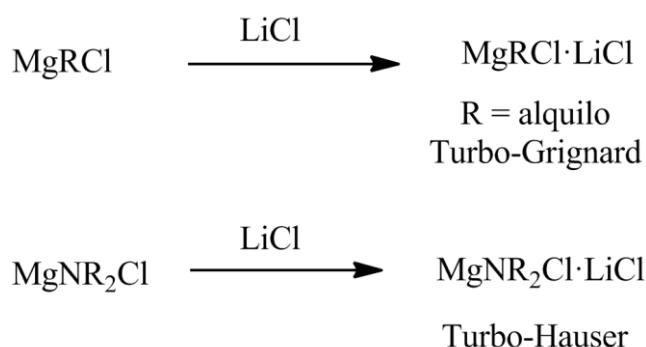


**Figura 5:** compuesto de calcio estabilizado por interacción agóstica  $\beta$ .

### 2.1.2 Compuestos heterobimetálicos.

En el capítulo 1 de esta memoria se han comentado algunas peculiaridades que presentan los compuestos heterobimetálicos con respecto de sus análogos homometálicos. Los primeros presentan una reactividad única fruto del efecto sinérgico de ambos metales y por ello han sido objeto de estudio durante los últimos diez años y, aún hoy, continúan siendo protagonistas de un importante número de publicaciones.

Los compuestos heterobimetálicos con participación de un metal del grupo 2 surgieron como alternativa a los reactivos de Grignard por su facilidad para dar reacciones de intercambio metal-hidrógeno. De esta forma, Knochel ha llevado a cabo un importante trabajo empleando los reactivos “Turbo-Grignard” y “Turbo-Hauser”  $\text{Mg}i\text{PrCl}\cdot\text{LiCl}$ ,  $\text{MgNiPr}_2\text{Cl}\cdot\text{LiCl}$  y  $\text{Mg}(\text{TMP})\text{Cl}\cdot\text{LiCl}$  (TMP = 2,2,6,6-tetrametilpiperidida, Figura 6) en multitud de transformaciones orgánicas. Mediante el empleo de los reactivos anteriores se consigue activar enlaces C–H o C–X, haciendo posible su funcionalización posterior.<sup>10</sup>



**Figura 6:** reactivos Turbo-Grignard y Turbo-Hauser.

### 2.1.3 Estudio de estructuras en disolución mediante técnicas espectroscópicas de difusión.

Las técnicas espectroscópicas de difusión se han convertido en una herramienta poderosa en el ámbito de la química. Mediante el estudio de los coeficientes de difusión se puede obtener multitud de información de un sistema, como el tamaño, el estado de agregación, la movilidad, la estructura o la pureza de un compuesto. Por ello, las técnicas de difusión se

han utilizado en multitud de campos.<sup>11</sup> Conociendo el coeficiente de difusión de un compuesto se puede calcular su radio hidrodinámico mediante la ecuación de Stokes–Einstein ( $D_t = kT/6\pi\eta r_H$ ). Comparando el radio hidrodinámico con el calculado o medido por difracción de rayos X (estado sólido) es posible conocer el estado de agregación en disolución de un compuesto determinado.<sup>12</sup>

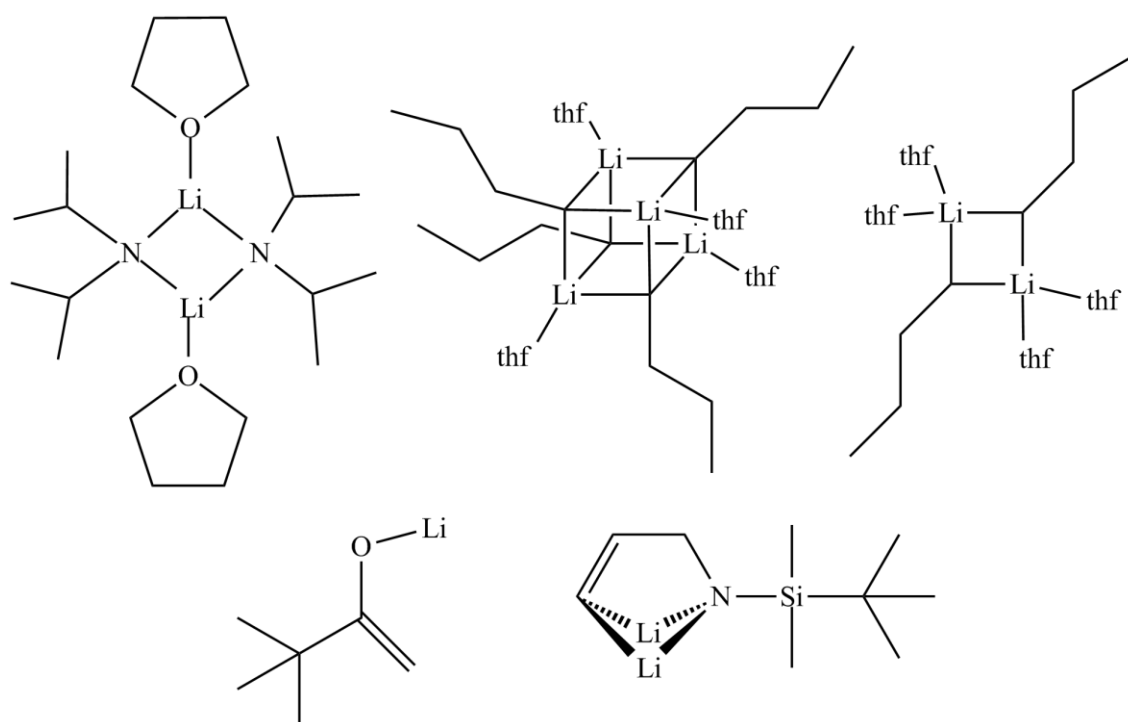
El coeficiente de difusión de un compuesto depende de un gran número de factores, como la viscosidad del medio, la temperatura o la concentración. Como consecuencia de ello, el método anterior puede dar lugar a errores o problemas de reproducibilidad. Para evitar los inconvenientes anteriores se ha desarrollado el método de los patrones internos. Este método se basa en la relación existente entre el coeficiente de difusión y el radio hidrodinámico de la molécula (y con su volumen) dada por la ecuación de Stokes–Einstein. Si la molécula objeto de estudio tiene una forma esférica el volumen hidrodinámico es proporcional a su peso molecular y por tanto, existe una relación lineal entre el logaritmo del coeficiente de la difusión y el logaritmo del peso molecular.

$$\log D = A \log M_m + B \quad (1)$$

Al representar el  $\log D$  vs  $\log M_m$  para una serie de patrones se obtiene una recta de calibrado en la que es posible interpolar el valor de difusión de un compuesto cuyo peso molecular se quiere conocer. Para que los experimentos sean reproducibles las medidas de difusión de los patrones internos y el compuesto objeto de estudio deben realizarse bajo las mismas condiciones experimentales y en una sola medida. La técnica que realiza estas medidas es la DOSY-<sup>1</sup>H (Diffusion-Ordered Spectroscopy).

Los compuestos de metales alcalinos y alcalinotérreos tienen tendencia a dar estructuras de alta nuclearidad en estado sólido. Con el fin de comparar el comportamiento en estado cristalino con el que presentan en disolución, se han realizado estudios estructurales mediante técnicas de difusión como las que se acaban de describir. En muchos casos, el comportamiento de los compuestos de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc en disolución difiere del encontrado en estado sólido, realizándose en presencia de moléculas con capacidad coordinativa. Conocer la estructura que presenta un determinado compuesto en disolución ayuda a comprender

y predecir el comportamiento químico que tendrá como catalizador en procesos de catálisis homogénea. La difracción de rayos X de monocristal se utiliza de forma masiva para determinar la estructura de un compuesto en estado sólido. Sin embargo, las técnicas de difusión como metodología para medir el estado de agregación de compuestos organometálicos y de coordinación en disolución han surgido en las últimas dos décadas. Williard ha realizado un trabajo pionero con complejos de litio (Figura 7).<sup>4</sup> La validez de este método en compuestos de los grupos principales y heterobimetálicos ha sido también comprobada por nuestro grupo<sup>13</sup> y por otros autores.<sup>14</sup>

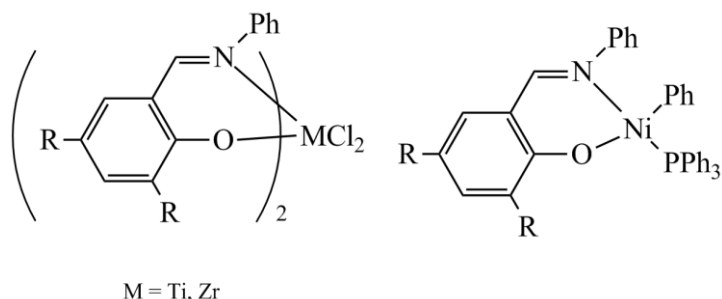


**Figura 7:** compuestos de litio analizados por DOSY-<sup>1</sup>H por Williard.

#### 2.1.4 Complejos metálicos estabilizados con ligandos con enlaces N–N.

Los ligandos denominados *salen* y *hemisalen* han sido ampliamente utilizados para estabilizar complejos organometálicos y de coordinación.<sup>1</sup> Desde que Grubbs y Fujita sintetizaron los primeros complejos de esta naturaleza a principios de la década de 2000 (Figura 8), multitud de compuestos similares han sido estudiados con detalle como catalizadores

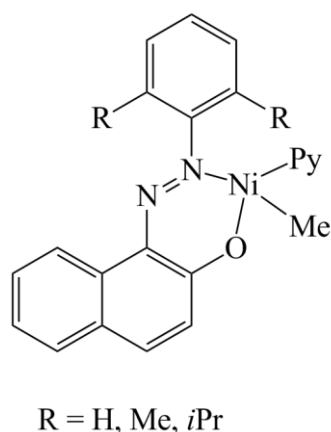
en procesos de polimerización de  $\alpha$ -olefinas.<sup>15</sup> Además, varios complejos de metales del grupo 4 y aluminio unidos a ligandos iminofenoxo se han utilizado, asimismo, en la polimerización de lactida.<sup>16</sup>



**Figura 8:** catalizadores de Fujita (izquierda) y Grubbs (derecha).

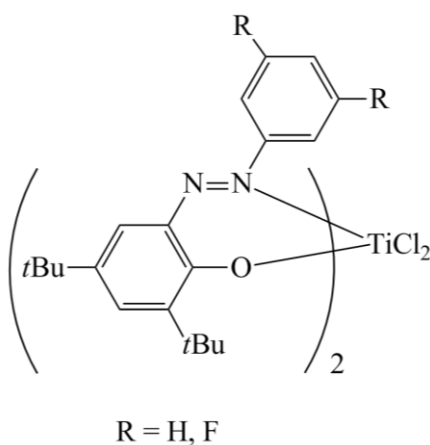
Los ligandos *salen* y *hemisalen* presentan un enlace imino ( $-\text{C}=\text{N}-$ ) en su estructura. Si se sustituye dicho grupo por la funcionalización *azo* ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) uniendo dos anillos aromáticos se generan sistemas que absorben radiación electromagnética visible. Por ello, este tipo de compuestos se emplean como colorantes.<sup>17</sup>

Los compuestos *azo*, debido a sus diferentes propiedades electrónicas respecto a los complejos imino, también se han utilizado como ligandos en catalizadores de polimerización de  $\alpha$ -olefinas. De esta manera, se han empleado ligandos azonaftoxo para estabilizar complejos de níquel (Figura 9) y se han utilizado como catalizadores en polimerización de etileno. En las pruebas de polimerización sólo se observa actividad catalítica cuando el ligando posee grupos voluminosos.<sup>18</sup>



**Figura 9:** compuestos de níquel estabilizados con ligandos fenilazonaftoxo.

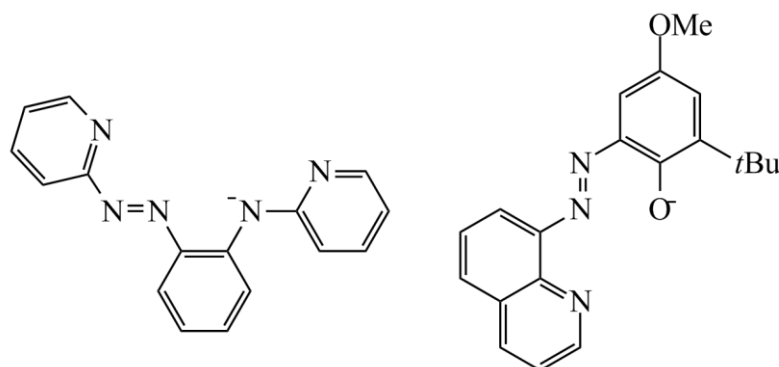
Recientemente se ha descrito la síntesis de complejos bis(azofenoxo) de titanio (Figura 10) y su uso como precatalizadores en polimerización de estireno. Los derivados azofenoxo producen polímeros con un menor grado de sindiotacticidad que los derivados iminofenoxo de titanio.<sup>19</sup>



**Figura 10:** complejos bis(azofenolato) de titanio.

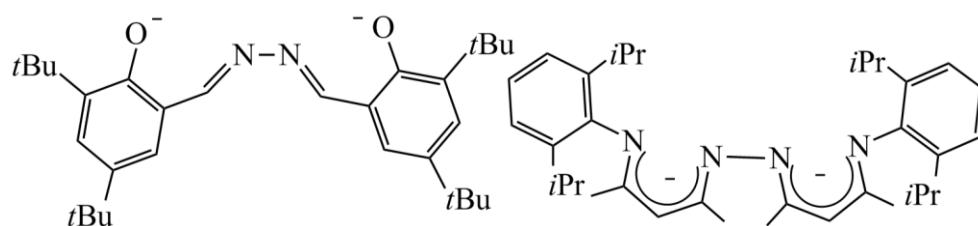
En la bibliografía también se pueden encontrar complejos de cinc con un ligando que presenta un grupo *azo* (Figura 11). En 2003 se describió la síntesis de un complejo de este metal cuyo ligando presentaba un grupo 2-piridino y un grupo 2-(2'-piridin)fenilo unidos mediante un grupo *azo*.<sup>20</sup> Recientemente se ha descrito un ligando monoaniónico y tricoordinado con

un grupo 8-quinoleino unido al grupo *azo*<sup>21</sup> dando lugar a un complejo octaédrico de cinc con dos ligandos por metal.



**Figura 11:** ligandos con grupos *azo* empleados para estabilizar compuestos de cinc.

Del mismo modo, se han descrito complejos de magnesio, calcio y cinc estabilizados con ligandos en los que dos grupos iminofenoxo o  $\beta$ -dicetoiminato se encuentran unidos por un enlace  $=N-N=$ <sup>22</sup> (Figura 12). Dichos compuestos poseen una baja estabilidad frente al equilibrio de Schlenk, de modo que sólo pudieron aislarse dos de los seis posibles compuestos heterolépticos que se podrían formar, los cuales resultaron ser inactivos como catalizadores en la copolimerización de  $CO_2$  y óxido de ciclohexeno.

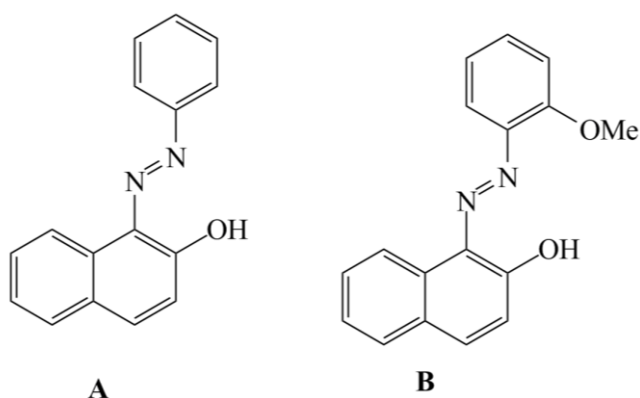


**Figura 12:** ligandos enlace N–N empleados para estabilizar complejos de magnesio, calcio y cinc.

### 2.1.5 Plan de trabajo y Objetivos

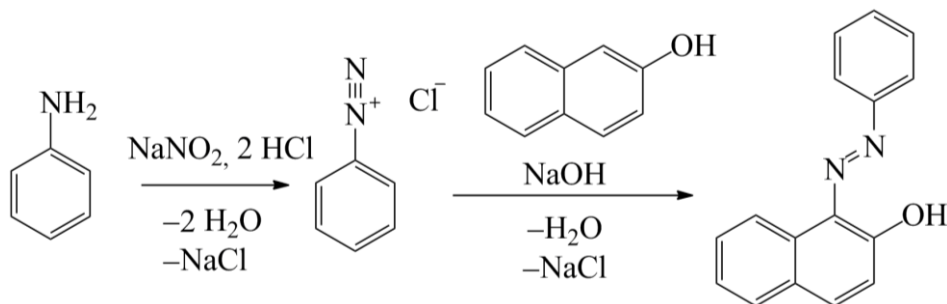
A la vista de los antecedentes expuestos, para llevar a cabo el trabajo de investigación programado al comienzo de la presente tesis fueron

seleccionados dos ligandos azonaftoxo distintos cuyos precursores se muestran en la figura 14. Para dicha selección se tuvieron en cuenta factores que pudieran modular el comportamiento estructural y electrónico de los complejos que se querían estudiar. De esta forma, el precursor **A** generaría un ligando monoaniónico y bidentado (admitiendo que sólo uno de los átomos de nitrógeno pudiera coordinarse). El precursor **B** presenta un grupo adicional con capacidad coordinativa, como es el grupo metóxido, pudiendo generar un ligando monoaniónico y tridentado.



**Figura 13:** precursores de los ligandos empleados.

Los dos precursores empleados en la presente memoria se han obtenido comercialmente, aunque se pueden preparar por acoplamiento diazo de 2-naftol y la sal de diazonio correspondiente. La reacción transcurre en dos pasos, el primero es la preparación de la sal de diazonio a partir de anilina o 2-metoxianilina por reacción con nitrito de sodio en medio ácido. Una vez obtenida, en el segundo paso se hace reaccionar la sal de diazonio con 2-naftol en medio básico, para dar los derivados *azo* de color rojo (Esquema 2).<sup>18,23</sup>



**Esquema 2:** síntesis del precursor de 1-fenilazo-2-naftol.



Basándonos en la idea anterior, los objetivos concretos planteados en este capítulo fueron:

1. Sintetizar complejos homometálicos de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc.
2. Sintetizar complejos heterometálicos.
3. Caracterizar los complejos sintetizados por análisis elemental y en disolución por métodos espectroscópicos.
4. Caracterizar en estado sólido los complejos sintetizados por difracción de rayos X.
5. Estudiar y comparar el comportamiento estructural en disolución y en estado sólido.

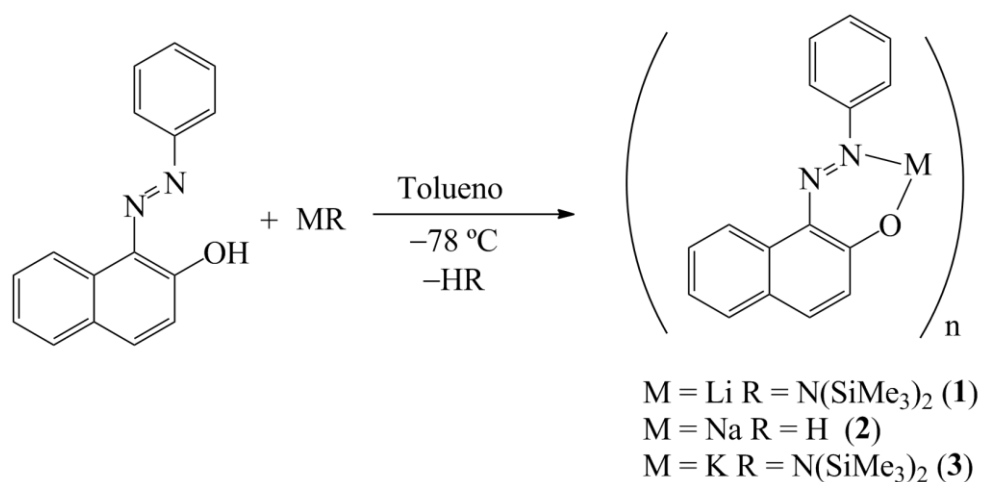
## 2.2 Discusión de resultados

### 2.3 Síntesis y caracterización de compuestos fenilazonaftoxo de litio, sodio y potasio.

El método de síntesis más adecuado para la preparación de los complejos de litio, sodio y potasio es la reacción ácido-base entre el precursor del ligando, que posee un grupo naftol (un hidrógeno con propiedades ácidas) en su estructura y el complejo metálico de partida, que posee características básicas y está disponible en forma de derivado alquilo o amido.

#### 2.3.1 Síntesis de los compuestos $[M\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_5\text{))}\}]_n$ (M = Li (1), Na (2) y K (3)).

Los compuestos de metales alcalinos  $[M\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_5\text{))}\}]_n$  (M = Li (1), Na (2) y K (3)) se obtienen mediante reacción del precursor derivado azonaftol con el derivado hidruro o amido metálico adecuado. Para litio y potasio se ha empleado el derivado bis(trimetilsilil)amido correspondiente, liberando 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano, mientras que para la síntesis del compuesto de sodio se ha empleado hidruro de sodio. Las reacciones se llevan a cabo a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  empleando tolueno como disolvente (Esquema 3) y se obtienen unos rendimientos entre 54 y 80%.



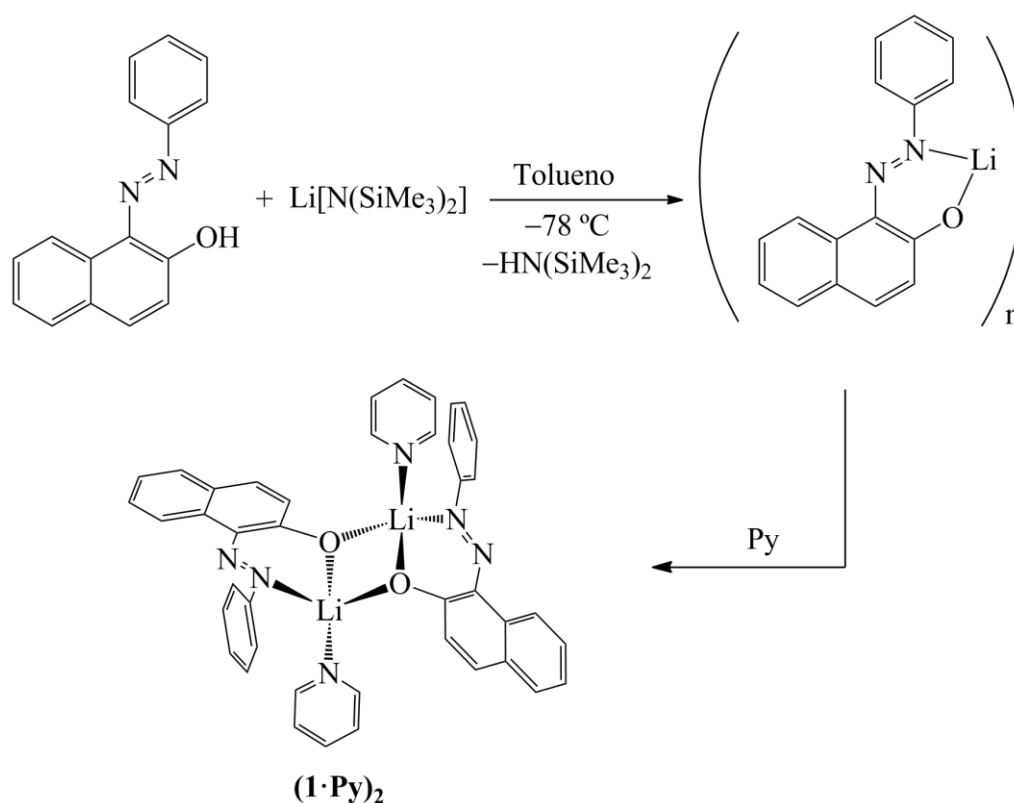
**Esquema 3:** síntesis de los compuestos 1-3.

El precursor del ligando es de color rojo intenso, sin embargo, los colores de los derivados metálicos dependen de la naturaleza del centro metálico. El derivado de litio es de color naranja, pero si el metal es sodio el compuesto que se obtiene es de color rojo. En cambio, el derivado de potasio es de color rojo más oscuro. La coordinación de uno de los átomos de nitrógeno del grupo *azo* al centro metálico modifica la frecuencia de la radiación absorbida. Por tanto, se obtienen compuestos de colores distintos al precursor del ligando, tal y como se ha observado previamente en reacciones con otros ácidos de Lewis.<sup>24</sup>

Los compuestos **1** y **2** son insolubles en disolventes alifáticos o aromáticos pero muy solubles en disolventes con capacidad coordinativa, como THF, DMSO, DME o piridina, lo que es debido a que en estado sólido presentan estructuras de alta nuclearidad. Cuando se encuentran en presencia de una base de Lewis dichas estructuras se rompen, provocando su disolución. Debido a su insolubilidad, los compuestos **1** y **2** no solvatados sólo han podido ser caracterizados por análisis elemental. En cambio, el compuesto **3** es soluble en disolventes aromáticos como tolueno o benceno.

### 2.3.2 Caracterización espectroscópica de 1-3.

Para poder caracterizar los compuestos **1** y **2** por espectroscopia de RMN (utilizando RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y experimentos bidimensionales HMBC <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N) ha sido necesario romper las estructuras de alta nuclearidad que presentan en estado sólido, añadiendo ligandos dadores como piridina (Py), tetrahidrofurano (THF) o dimetoxietano (DME). Los aductos con piridina  $[M\{\kappa^2-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_5))\}\{C_6H_5N\}]_n$  (M = Li, n = 2 ((**1**•Py)<sub>2</sub>) (Esquema 4), Na (**2**•Py)) han sido caracterizados en una mezcla C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, en cambio, al complejo **3** no fue necesario añadirle piridina, puesto que es soluble en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. El compuestos (**1**•Py)<sub>2</sub> se ha formulado con una estructura dinuclear en función de los datos estructurales encontrados en el correspondiente aducto con THF, que se discutirán más adelante. Los datos espectroscópicos correspondientes a los compuestos (**1**•Py)<sub>2</sub>, **2**•Py y **3** vienen recogidos en la tabla 1.



**Esquema 4:** síntesis de  $(1 \cdot \text{Py})_2$

La formación del enlace M–O se comprueba por la desaparición de la señal debida al grupo naftol que en el precursor aparece a campos bajos (alrededor de 16 ppm) debido a la formación de enlace de hidrógeno intramolecular entre uno de los átomos de nitrógeno del grupo *azo* y el grupo OH.<sup>25</sup> En los compuestos  $(1 \cdot \text{Py})_2$  y  $2 \cdot \text{Py}$  las señales debidas a los protones aromáticos de los espectros de RMN- $^1\text{H}$  aparecen a campos más bajos (9,27-6,94 y 9,01-6,80 ppm, ver Tabla 1) que en el precursor del ligando (8,68-6,85 ppm). El fenómeno observado puede explicarse por la menor densidad electrónica que presentan los ligandos al coordinarse al centro metálico.

**Tabla 1:** valores de  $\delta$  de RMN- $^1\text{H}$  de los compuestos **(1·Py)<sub>2</sub>**, **2·Py** ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) y **3** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Asignación	(1·Py) <sub>2</sub>	2·Py	3
$\text{C}_{10}\text{H}_6$	9,27 (d, 1H)		9,34 (d, 1H)
	7,52 (m, 1H)	9,01 (d, 1H)	7,75 (m, 1H)
	7,23 (m, 1H)	7,45 (m, 2H)	7,62 (t, 2H)
	7,16 (m, 2H)	7,32 (d, 1H)	7,34 (t, 1H)
	6,97 (m, 1H)	6,92 (t, 2H)	6,32 (d, 1H)
$\text{C}_6\text{H}_5$	8,18 (m, 2H)	7,73 (d, 2H)	7,75 (m, 2H)
	7,52 (m, 2H)	7,18 (t, 2H)	7,02 (t, 2H)
	7,30 (m, 1H)	6,80 (t, 1H)	6,86 (t, 1H)

El compuesto **(1·Py)<sub>2</sub>** puede caracterizarse, además, mediante RMN- $^7\text{Li}$  observándose un solo singlete a 3,02 ppm. La señal aparece a campos más bajos que para los derivados ariloxo de litio encontrados en la bibliografía.<sup>12g,13,14c,26</sup> En cambio, en el compuesto bis(trimetilsilil)amida de litio de partida dicha señal aparece a 1,07 ppm. El cambio observado en el valor de desplazamiento puede explicarse por la mayor electronegatividad del átomo de oxígeno frente al de nitrógeno, al formarse el derivado naftoxo la densidad de carga alrededor del centro metálico disminuye, desplazándose la señal a campos más bajos.

El compuesto **3** presenta el mismo comportamiento espectroscópico encontrado en los derivados **(1·Py)<sub>2</sub>** y **2·Py** apareciendo las correspondientes señales en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  desplazadas a campo más bajo (9,34-6,32 ppm, Tabla 1) que el precursor del ligando (8,68-6,85 ppm).

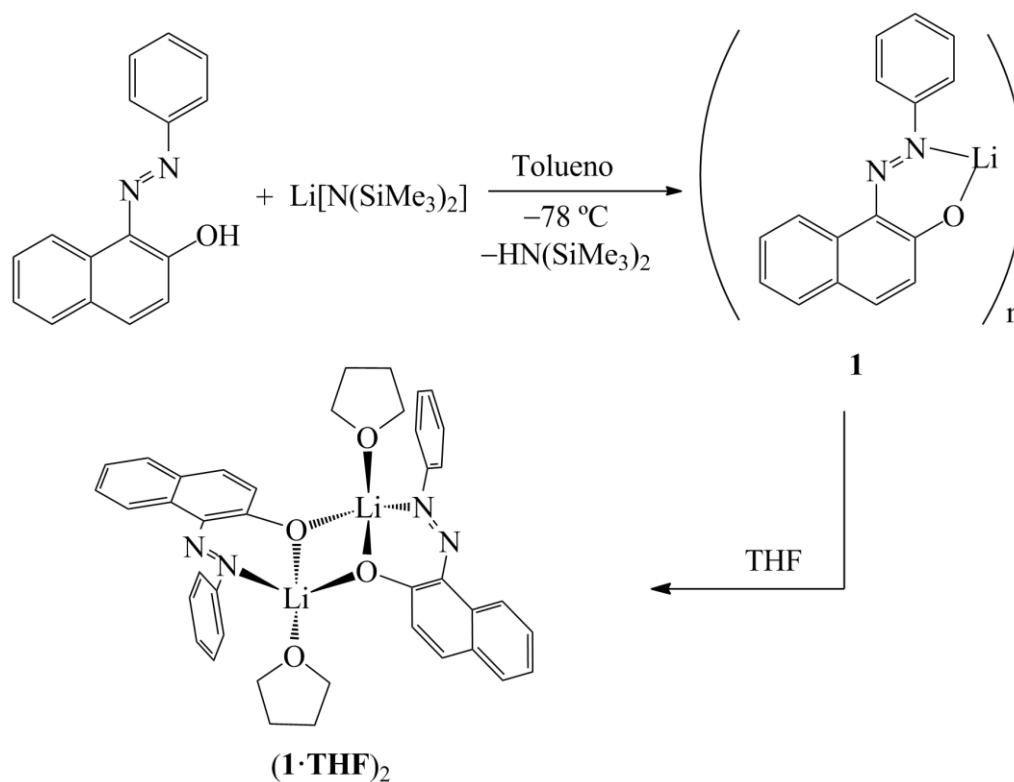
Un valor muy útil a la hora de comprobar la coordinación del átomo de nitrógeno al centro metálico es el valor de desplazamiento de RMN- $^{15}\text{N}$ . En la tabla 2 se recogen dichos valores para los compuestos **(1·Py)<sub>2</sub>**, **2·Py**, **3** y el precursor del ligando. Debido a que estos valores se han obtenido mediante experimentos bidimensionales HMBC  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  sólo es posible observar una señal debida al átomo de nitrógeno unido al grupo fenilo, pues el otro átomo del grupo *azo* se encuentra a más de tres enlaces químicos de otros protones y no se observa acoplamiento. En los tres compuestos

sintetizados los valores de RMN- $^{15}\text{N}$  aparecen a desplazamientos más altos (derivados de litio, sodio y potasio: 410, 423 y 428 ppm respectivamente) que en el precursor del ligando (295 ppm). Al coordinarse al centro metálico el átomo de nitrógeno pierde densidad electrónica, haciendo que dicha señal aparezca a campos más bajos, tal y como se ha descrito previamente para otros compuestos con grupos *azo* unidos a átomos con carácter ácido de Lewis.<sup>27</sup> A la vista de los resultados recogidos en la tabla 2 se puede concluir que el desplazamiento de la señal de nitrógeno es mayor cuanto mayor es el carácter electropositivo del metal, pues en este sentido aumenta la donación electrónica del átomo de nitrógeno al centro metálico.

**Tabla 2:** valores de  $\delta$  de RMN- $^{15}\text{N}$  de los compuestos  $(\mathbf{1}\cdot\text{Py})_2$ ,  $\mathbf{2}\cdot\text{Py}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) y  $\mathbf{3}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

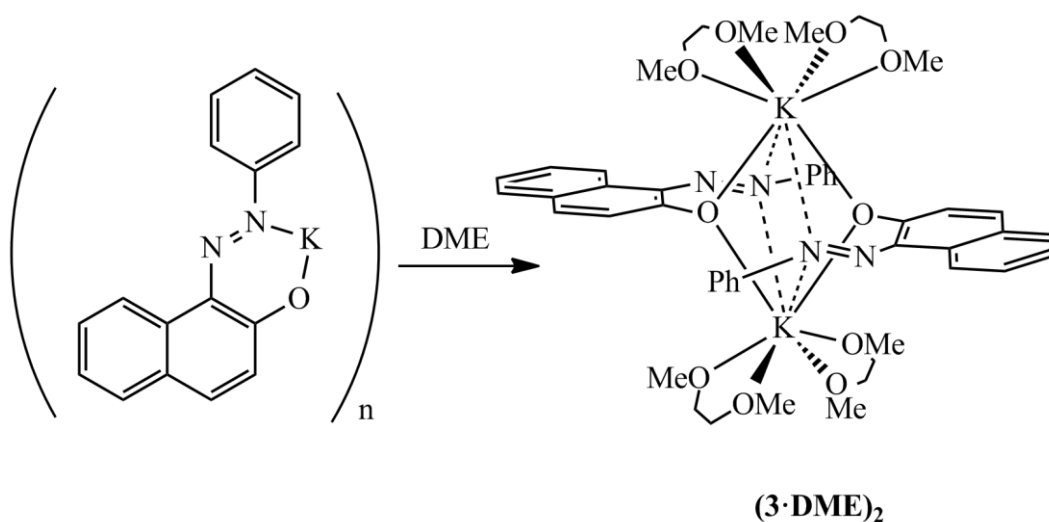
Compuesto	$(\mathbf{1}\cdot\text{Py})_2$	$\mathbf{2}\cdot\text{Py}$	$\mathbf{3}$	$\text{HO}(\text{C}_{10}\text{H}_6)\text{N}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$
$\delta\ ^{15}\text{N}$ (ppm)	410	423	428	295

Como se ha comentado con anterioridad, los compuestos **1-3** son solubles en disolventes con capacidad coordinativa. Cuando el compuesto **1** se disuelve en THF y se deja difundir hexano a  $-20\ ^\circ\text{C}$  cristaliza el derivado  $[\text{Li}\{\kappa^2\text{-(2-O}(\text{C}_{10}\text{H}_6)\text{N}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\}\}\{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}\}]_2$  ( $\mathbf{1}\cdot\text{THF}$ )<sub>2</sub> como un compuesto cristalino de color rojo (Esquema 5).



**Esquema 5:** síntesis de **(1·THF)<sub>2</sub>**.

El compuesto  $[K\{\kappa^2-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_5))\{C_4H_{10}O_2\}_2\}_2]$  (**3·DME**)<sub>2</sub> puede ser aislado en forma de cristales de color rojo muy oscuro por enfriamiento de una disolución concentrada de **3** en DME durante una noche a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Esquema 6).



**Esquema 6:** preparación de **(3·DME)<sub>2</sub>**.

Los compuestos  $(\mathbf{1}\cdot\mathbf{THF})_2$  y  $(\mathbf{3}\cdot\mathbf{DME})_2$  han sido caracterizados espectroscópicamente y los datos de desplazamiento de RMN- $^1\text{H}$  se resumen en la tabla 3. El espectro de RMN- $^1\text{H}$  de  $(\mathbf{1}\cdot\mathbf{THF})_2$  en THF-*d*8 es similar al obtenido para el derivado  $(\mathbf{1}\cdot\mathbf{Py})_2$  aunque las señales aparecen a campos más altos. En el espectro de RMN- $^7\text{Li}$  el valor de desplazamiento de  $^7\text{Li}$  es 1,35 ppm, valor más bajo que en el correspondiente a  $(\mathbf{1}\cdot\mathbf{Py})_2$ . El menor valor de desplazamiento podría explicarse por la variación del disolvente en el que se registra el espectro de RMN (THF-*d*8 en el compuesto  $(\mathbf{1}\cdot\mathbf{THF})_2$  frente a  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$  en el compuesto  $(\mathbf{1}\cdot\mathbf{Py})_2$ ). En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $(\mathbf{3}\cdot\mathbf{DME})_2$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , se observa la presencia de cuatro moléculas de DME. Los desplazamientos de los ligandos fenilazonaftoxo aparecen en el mismo intervalo que en el compuesto **3** (9,34-6,32 para **3** y 9,34-6,47 para  $(\mathbf{3}\cdot\mathbf{DME})_2$ , ver Tablas 1 y 3). Ambos espectros presentan el mismo patrón de señales, con cinco señales para el grupo  $\text{C}_{10}\text{H}_6$  y tres para el grupo fenilo. Si se analizan las señales de RMN- $^{15}\text{N}$  para ambos compuestos se observa que siguen la misma tendencia que los derivados  $(\mathbf{1}\cdot\mathbf{Py})_2$  y  $(\mathbf{3}\cdot\mathbf{DME})_2$  (comparar Tablas 2 y 3). En el derivado de potasio  $(\mathbf{3}\cdot\mathbf{DME})_2$  el valor de desplazamiento de  $^{15}\text{N}$  aparece a campos más bajos que en el derivado de litio. Para el compuesto  $(\mathbf{1}\cdot\mathbf{THF})_2$  este valor aparece a 394 ppm, mientras que en el derivado con piridina esta señal aparece a 410 ppm. Al igual que en el caso del espectro de RMN- $^7\text{Li}$ , la variación puede explicarse por el distinto disolvente en el que se lleva a cabo el experimento de RMN. Si se comparan los valores de desplazamiento de  $^{15}\text{N}$  de los compuestos **3** y  $(\mathbf{3}\cdot\mathbf{DME})_2$  se llega a la conclusión que ambos valores son prácticamente iguales (428 y 429 ppm respectivamente). Por tanto la presencia de DME coordinado al centro metálico apenas varía la capacidad dadora del átomo de nitrógeno unido al átomo de potasio.

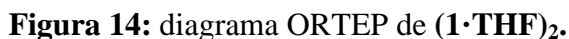


**Tabla 3:** valores de  $\delta$  de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  y  $^{15}\text{N}$  de los compuestos  $(\mathbf{1}\cdot\text{THF})_2$  (THF- $d_8$ ) y  $(\mathbf{3}\cdot\text{DME})_2$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Asignación	$(\mathbf{1}\cdot\text{THF})_2$	$(\mathbf{3}\cdot\text{DME})_2$
$\text{C}_{10}\text{H}_6$	8,77 (m, 2H)	9,34 (d, 2H)
	7,67 (m, 2H)	7,75 (d, 2H)
	7,42 (m, 2H)	7,61 (t, 4H)
	7,22 (m, 4H)	7,30 (t, 2H)
	7,00 (m, 2H)	6,47 (d, 2H)
$\text{C}_6\text{H}_5$	7,87 (m, 3H)	7,82 (d, 4H)
	7,61 (m, 2H)	7,05 (t, 4H)
	7,42 (m, 5H)	6,85 (t, 2H)
$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$	3,65 (m, 8H)	
	1,82 (m, 8H)	
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$		3,13 (s, 16H)
		2,98 (s, 24H)
$^7\text{Li}$	1,35	
$^{15}\text{N}$	394	429

### 2.3.3 Caracterización por difracción de rayos X de $(\mathbf{1}\cdot\text{THF})_2$ y $(\mathbf{3}\cdot\text{DME})_2$ .

El compuesto  $(\mathbf{1}\cdot\text{THF})_2$  cristaliza por difusión lenta de hexano en una disolución saturada de **1** en THF a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . De esta forma se pueden obtener muestras válidas para estudiar su estructura en estado sólido por difracción de rayos X de monocristal. En la figura 14 se puede observar el diagrama ORTEP y en la tabla 4 se resumen las distancias y ángulos de enlace más representativos de la estructura.



52

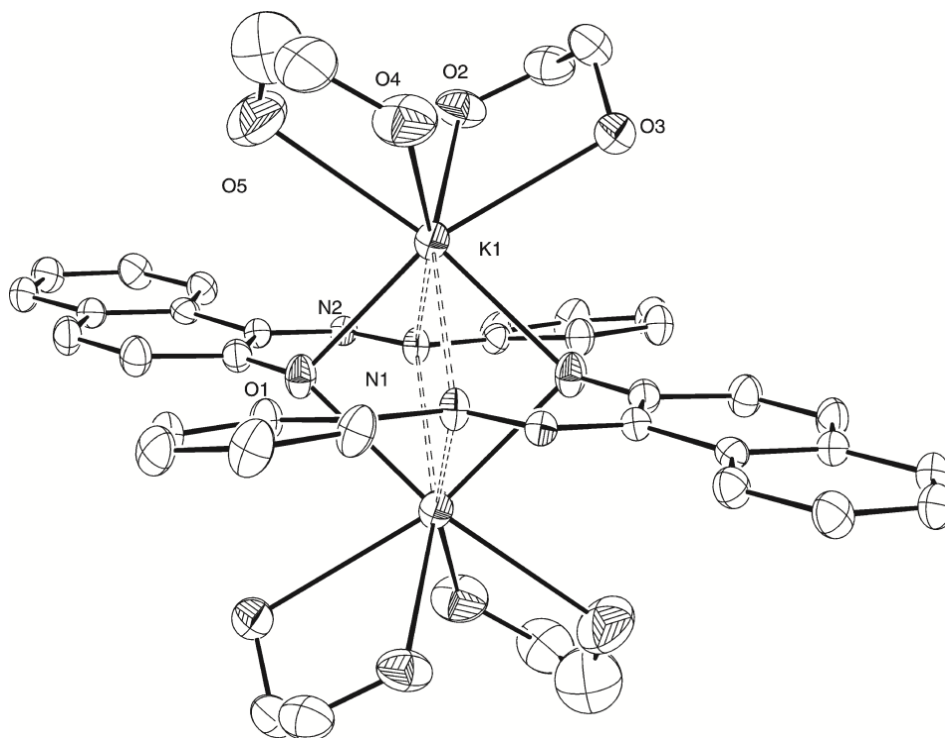
**Tabla 4:** distancias y ángulos más importantes de la estructura cristalina de **(1·THF)<sub>2</sub>**.

Parámetro	Distancia (Å)	Parámetro	Ángulo (°)
O(1)–Li(1)	1,8779(3)	O(1)–Li(1)–N(2)	89,24(2)
N(1)–N(2)	1,2844(3)	N(2)–Li(1)–O(1D)	112,00(3)
N(2)–Li(1)	2,0134(3)	Li(1)–O(1)–Li(1)	84,55(2)
O(1D)–Li(1)	1,9379(4)	O(1)–Li(1)–N(2)	130,99(3)
O(1)–C(1)	1,303(4)	N(1)–N(2)–Li(1)	127,96(3)
O(1)#1–Li(1)	1,903(6)	O(1)–Li(1)–O(1)	95,45(2)
C(5D)–O(2D)	1,496(16)	O(1)–Li(1)–O(1D)	120,77(3)
C(20)–N(2)	1,421(4)	O(1D)–Li(1)–O(1)	107,03(3)

Los compuestos que presentan una mayor similitud estructural con **(1·THF)<sub>2</sub>** y que se encuentran descritos en la bibliografía son los aminofenoxo e iminofenoxo (*hemisalan* y *hemisalen* respectivamente). Estos compuestos presentan una amplia variedad de estructuras en estado sólido, desde estructuras mononucleares o dinucleares como la descrita para el compuesto **(1·THF)<sub>2</sub>**,<sup>12g,28</sup> trinucleares<sup>29</sup> o incluso en forma de metalocubanos.<sup>30</sup> En el compuesto **(1·THF)<sub>2</sub>** las distancias Li–O (1,8779(3) y 1,903(6) Å, ver Tabla 4) se encuentran dentro del intervalo esperado para este tipo de compuestos.<sup>12g,28-30</sup> La distancia Li–O<sub>THF</sub> es considerablemente mayor que las distancias Li–O<sub>naftoxo</sub>, fenómeno atribuible a la diferente naturaleza de enlace que existe entre ambos, ya que el primero es un enlace dativo, mientras que el segundo implica un enlace iónico. Las distancias de enlace Li–N son del mismo orden que las encontradas en los compuestos fenoxoimina.<sup>30</sup> Si se atiende a los ángulos de enlace se observa que hay dos tipos distintos de ángulo O–Li–N, dependiendo de si los átomos de nitrógeno y oxígeno pertenecen al mismo metalaciclo (89,24(2)°) o si pertenecen a metalaciclos distintos (130,99(3)°, Tabla 4), lo que distorsiona el entorno tetraédrico alrededor de los átomos de litio. Como se ha comentado con anterioridad, los datos estructurales encontrados en el compuesto **(1·THF)<sub>2</sub>** nos permiten proponer que el compuesto **(1·Py)<sub>2</sub>** presenta una estructura dinuclear.

Cuando los compuestos de sodio y potasio (**2** y **3**) se intentan cristalizar en las mismas condiciones que en el derivado de litio **1** se obtienen láminas

que no son válidas para estudiar su estructura por difracción de rayos X de monocristal. En cambio, si se emplea como disolvente DME el compuesto  $(3\cdot\text{DME})_2$  cristaliza en forma de cristales de color rojo muy oscuro en un grupo espacial  $P_{21/n}$ . En estado sólido el compuesto  $(3\cdot\text{DME})_2$  presenta una estructura dinuclear con una geometría cúbica distorsionada alrededor de cada centro metálico (Figura 15). En la tabla 5 se recogen los datos de distancias y ángulos más representativos de esta molécula.



**Figura 15:** diagrama ORTEP de  $(3\cdot\text{DME})_2$  (los grupos metilo de las moléculas de DME se han omitido).

La estructura está constituida por un núcleo central  $\text{K}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-N})_2$ , cuyos átomos de potasio se encuentran unidos mediante átomos de oxígeno puente que provienen del ligando fenilazonaftoxo. Sorprendentemente, los átomos de nitrógeno de los grupos *azo* no se unen a un solo metal de forma quelato como en el caso del compuesto  $(1\cdot\text{THF})_2$ , sino formando un puente entre ambos centros metálicos. De esta forma los átomos de potasio están unidos por dos átomos de oxígeno y dos de nitrógeno puente. Como en el caso anterior, sólo se coordina al centro metálico el átomo de nitrógeno unido al grupo fenilo. Para completar su geometría los centros metálicos se unen a dos moléculas de DME cada uno. La diferencia estructural entre  $(1\cdot\text{THF})_2$  y  $(3\cdot\text{DME})_2$  se debe al mayor radio iónico del átomo de potasio

frente al de litio. Las distancias K–O (2,610(3) y 2,649(3) Å) están dentro del intervalo habitual para los derivados ariloxo de potasio descritos en la bibliografía.<sup>9,12g,31</sup> (2,618(4)-2,7065(12) Å). Las distancias K–O<sub>DME</sub> son más largas (2,849(4)-2,914(3) Å) que las correspondientes K–O<sub>ariloxo</sub>. Además, son similares a las descritas previamente para otros sistemas con DME coordinado a potasio,<sup>31a</sup> que a su vez son algo más largas que las encontradas en enlaces K–O<sub>THF</sub>.<sup>12g,31c,32</sup> Al igual que en el caso del derivado de litio, la diferencia entre los enlaces K–O<sub>DME</sub> y K–O<sub>ariloxo</sub> puede explicarse su la naturaleza dativa o iónica respectivamente.

**Tabla 5:** selección de distancias y ángulos más representativos de (3•DME)<sub>2</sub>.

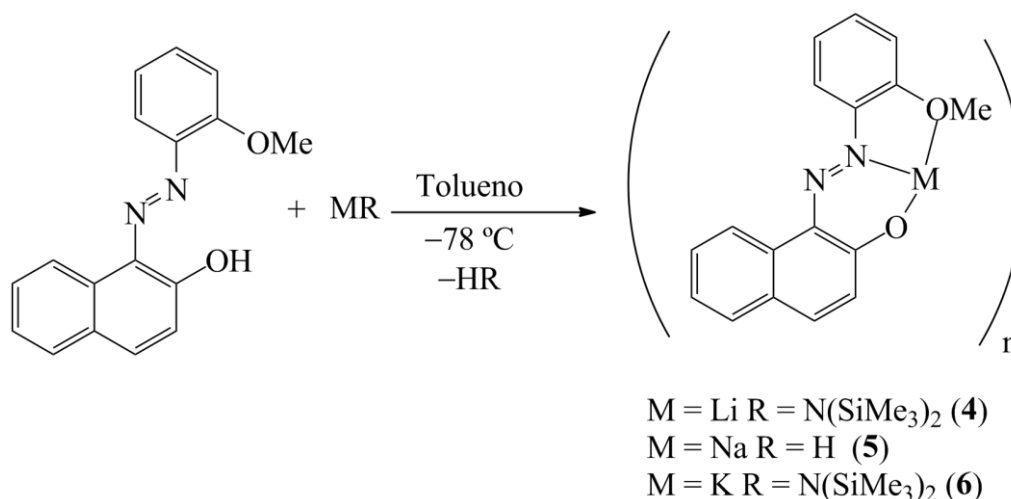
Parámetro	Distancia (Å)	Parámetro	Ángulo (°)
K(1)–O(1)#1	2,610(3)	O(1)#1–K(1)–O(1)	91,43(8)
K(1)–O(1)	2,649(3)	O(1)–K(1)–O(4)	117,88(11)
K(1)–O(4)	2,849(4)	K(1)#1–O(1)–K(1)	88,57(8)
K(1)–O(5)	2,865(4)	O(1)#1–K(1)–O(5)	161,80(14)
K(1)–O(3)	2,887(3)	O(4)–K(1)–O(5)	59,55(15)
K(1)–O(2)	2,914(3)	O(1)–K(1)–O(3)	156,33(9)
K(1)–N(1)	3,136(3)	O(4)–K(1)–O(3)	85,42(11)
K(1)#1–N(1)	3,350(3)	O(3)–K(1)–O(2)	58,56(9)
N(1)–N(2)	1,277(3)	K(1)–N(1)–K(1)#1	68,87(6)
		O(1)#1–K(1)–N(1)#1	52,22(7)
		O(1)–K(1)–N(1)#1	76,45(7)
		N(1)–K(1)–N(1)#1	111,13(6)

Las distancias K–N son 3,136(3) y 3,350(3) Å. Solamente hay un compuesto descrito en la bibliografía que presente un enlace K–N<sub>imino</sub><sup>33</sup> y su distancia K–N de 2,76 Å es mucho menor que las encontradas en el compuesto (3•DME)<sub>2</sub>, pudiendo explicarse por la especial disposición de los ligandos en este compuesto. Mientras que en los compuestos encontrados en la bibliografía los átomos de nitrógeno se coordinan a un centro metálico, en el caso de (3•DME)<sub>2</sub> la densidad electrónica del átomo de nitrógeno se comparte entre dos átomos de potasio. Por tanto, la fortaleza de enlace K–N disminuye y aumenta la distancia. Los ángulos

K(1)#1–O(1)–K(1) y O(1)–K(1)–O(1)#1 están cercanos a 90° (88,57(8) y 91,43(8)° respectivamente). En cambio, los ángulos K–N–K y N–K–N son más dispares (68,87(6) y 111,13(6)°). Los ángulos O<sub>DME</sub>–K–O<sub>DME</sub> (ángulo de mordida) son aproximadamente 60° (58,56(9) y 59,55(15)°), que son semejantes a otros compuestos con DME coordinado de forma quelato a potasio.<sup>31a</sup>

#### 2.3.4 Síntesis y caracterización espectroscópica de [M{κ<sup>3</sup>-(2-O(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)N=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(o-OCH<sub>3</sub>))}]<sub>n</sub> (M = Li (4), Na (5) y K (6)).

Los compuestos [M{κ<sup>3</sup>-(2-O(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)N=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(o-OCH<sub>3</sub>))}]<sub>n</sub> (M = Li (4), Na (5) y K (6)) se pueden preparar de forma similar a los derivados **1-3** empleando el precursor 1-(2'-metoxi)fenilazo-2-naftol. Como se indica en el esquema 7, estos compuestos se sintetizan mediante reacción del precursor del ligando con el reactivo metálico adecuado por medio de una reacción ácido-base. Al igual que en el caso anterior se han elegido los derivados bis(trimetilsilil)amido de litio y potasio e hidruro sódico. Las tres reacciones se llevan a cabo en tolueno y los rendimientos van de moderados a buenos (68-85%). De forma análoga a los compuestos **1-3**, el color del compuesto depende del elemento alcalino al que se coordine el ligando. El compuesto de litio obtenido es de color naranja, con sodio se obtiene un compuesto de color rojo y con potasio se obtiene un compuesto de color marrón-rojizo.



**Esquema 7:** síntesis de los compuestos **4-6**.

Los tres compuestos son insolubles en disolventes alifáticos o aromáticos y por ello sólo han podido ser caracterizados mediante análisis elemental de C, H y N. En cambio, son solubles en disolventes con capacidad coordinativa, como THF o DMSO. Los tres compuestos se han caracterizado espectroscópicamente en DMSO- $d_6$  y los datos de desplazamiento químico de protón de **(4-6)·DMSO- $d_6$**  se resumen en la tabla 6. En todos los casos se observa la desaparición de la señal correspondiente al grupo naftol que aparece en el compuesto precursor alrededor de 16 ppm, lo que confirma la formación de los enlaces M–O (M = Li, Na y K). Los tres compuestos presentan un patrón de señales muy similar. Los protones aromáticos aparecen alrededor de 8,50-6,60 ppm y la señal correspondiente al grupo metóxido aparece a 3,87, 3,49 y 3,86 ppm para los compuestos **4·DMSO- $d_6$** , **5·DMSO- $d_6$**  y **6·DMSO- $d_6$**  respectivamente. En el precursor del ligando esta última señal se encuentra a 3,98 ppm en DMSO- $d_6$ , comportamiento opuesto al que cabría esperar. El grupo metóxido pierde densidad electrónica al coordinarse al centro metálico y por ello los protones de dicho grupo deberían aparecer a campos menores. El desplazamiento de señales a campo alto puede deberse a la cercanía en el espacio de la densidad electrónica de los anillos aromáticos del ligando al grupo metóxido. Los anillos generan en su proximidad unas líneas de campo magnético que pueden provocar un efecto anisotrópico<sup>34</sup> en el grupo metóxido.

El valor de desplazamiento de RMN- $^7\text{Li}$  del compuesto **4·DMSO- $d_6$**  es de -4.05 ppm (Tabla 6), que aparece a campos altos comparada con las de

los compuestos  $(\mathbf{1}\cdot\mathbf{Py})_2$  y  $(\mathbf{1}\cdot\mathbf{THF})_2$  (3,02 y 1,35 ppm respectivamente). La diferencia encontrada puede explicarse por el efecto del disolvente en el que se lleva a cabo el experimento de RMN. DMSO es un disolvente con gran capacidad coordinativa. Por ello, la densidad electrónica del átomo de litio aumenta, haciendo que la señal de RMN- $^7\text{Li}$  aparezca a desplazamientos bajos o incluso que llegue a valores negativos.

Cuando se llevan a cabo los experimentos de HMBC  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  en ningún caso se observa acoplamiento entre los átomos de nitrógeno e hidrógeno, tanto para los tres complejos preparados como para el precursor del ligando. La falta de acoplamiento se puede justificar por la sustitución por un grupo metóxido de un protón en orto del anillo fenilo, que es el que parece que se acopla al átomo de nitrógeno en estos experimentos HMBC  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ . Los protones restantes se encuentran o bien a más de tres enlaces químicos o no con la conformación adecuada como para observarse acoplamiento. La disposición de los protones, junto con la baja abundancia isotópica de  $^{15}\text{N}$ , hace que observar dicho acoplamiento sea complicado.

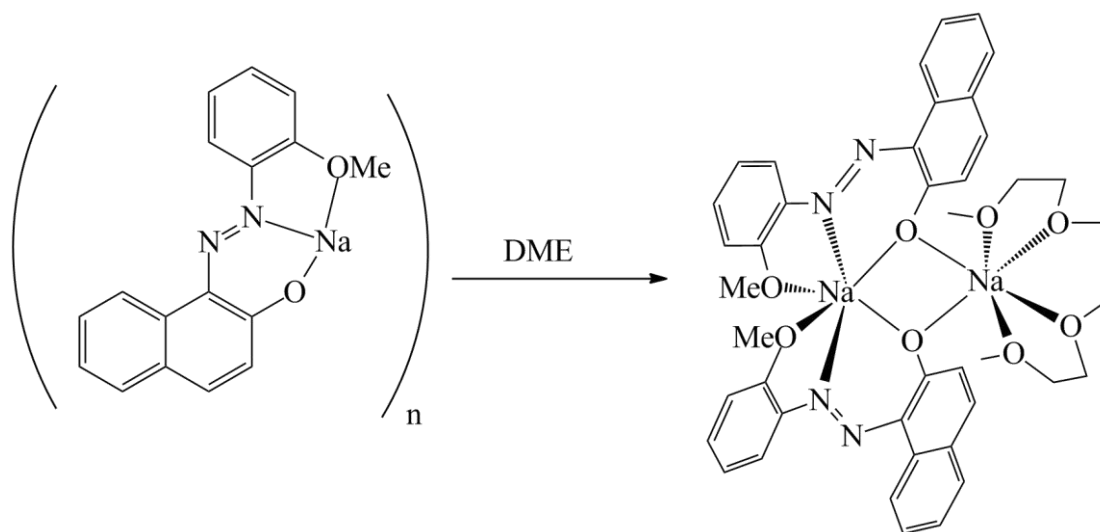
**Tabla 6:** valores de  $\delta$  de RMN- $^1\text{H}$  y  $^7\text{Li}$  para los compuestos **4-6** (DMSO- $d_6$ ).

Asignación	4-DMSO	5-DMSO	6-DMSO
$\text{C}_{10}\text{H}_6$	8,53 (d, 1H)	8,52 (d, 1H)	8,58 (d, 1H)
	7,52 (m, 2H)	7,47 (m, 2H)	7,43 (d, 1H)
	7,22 (m, 1H)	7,17 (t, 1H)	7,37 (d,1H)
	7,10 (m, 1H)	7,09 (m, 1H)	7,22 (t, 1H)
	6,73 (d, 1H)	6,68 (d, 1H)	7,14 (t, 1H)
			6,62 (d, 1H)
$\text{C}_6\text{H}_4$	7,85 (d, 1H)	7,83 (d, 1H)	7,57 (d, 1H)
	7,32 (t, 1H)	7,32 (t, 1H)	7,05 (d,1H)
	7,02 (t, 2H)	7,04 (m, 2H)	6,97 (m, 2H)
$\text{OCH}_3$	3,87 (s, 3H)	3,49 (s, 3H)	3,86 (s, 3H)
$^7\text{Li}$	-4,05		



### 2.3.5 Caracterización espectroscópica y estructural de $[\text{Na}\{\mu^2, \kappa^3\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_4\text{)(o-OCH}_3\text{))}\}\text{Na}\{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\}_2\}(\mathbf{5}\cdot\text{DME})_2$ .

Cuando se enfría lentamente una disolución caliente del compuesto **5** en DME se obtiene  $[\text{Na}\{\mu^2, \kappa^3\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_4\text{)(o-OCH}_3\text{))}\}\text{Na}\{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\}_2\}(\mathbf{5}\cdot\text{DME})_2$  en forma de cristales de color rojo oscuro (Esquema 8). El compuesto  $(\mathbf{5}\cdot\text{DME})_2$  se ha caracterizado por análisis elemental y por métodos espectroscópicos.



**Esquema 8:** síntesis del compuesto  $(\mathbf{5}\cdot\text{DME})_2$ .

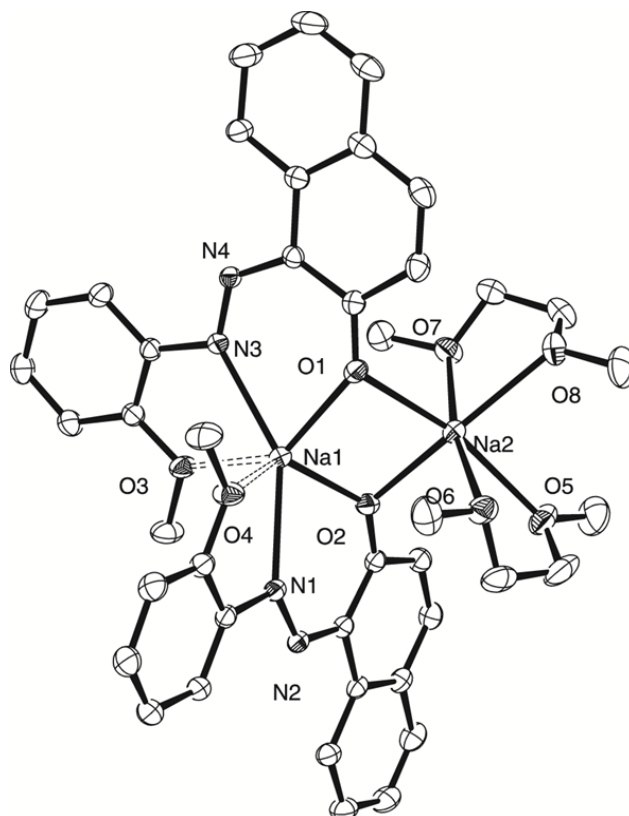
Las señales de los protones aromáticos (Tabla 7) se encuentran en el mismo intervalo de desplazamientos (9,15-6,15 ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) que las encontradas en los compuestos **1-3** (ver Tablas 1 y 3). Es muy significativa la señal correspondiente al grupo metóxido que se encuentra a 2,99 ppm, dicha señal aparece en el precursor del ligando a 3,26 ppm en  $\text{C}_6\text{D}_6$ . De igual forma que en los compuestos **4-6** esta señal se observa a menor desplazamiento que en el precursor del ligando. Las señales del DME aparecen a 3,24 y 3,05 ppm para los grupos  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  y  $\text{OCH}_3$  respectivamente mientras que en el DME libre lo hacen a 3,33 y 3,12 ppm,<sup>35</sup> por lo que se observa un comportamiento similar al encontrado en el grupo metóxido del ligando. En el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  el grupo metóxido aparece a 58,2 ppm, mientras que las señales del DME aparecen a 71,5 y 58,4. En el DME libre estas señales aparecen a 72,2 y 58,6 ppm. De la misma forma que en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  estas señales aparecen a

campos más bajos en el complejo metálico que en el ligando libre.

**Tabla 7:** datos de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) del compuesto (5•DME)<sub>2</sub>.

Asignación	RMN- <sup>1</sup> H	RMN- <sup>13</sup> C
C <sub>10</sub> H <sub>6</sub>	9,15 (d, 2H)	163,4; 137,9
	7,49 (m, 4H)	134,6; 128,7
	7,21 (m, 4H)	127,9; 127,6
	6,89 (t, 2H)	127,0; 122,2
		121,7; 117,2
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	8,11 (d, 2H)	153,7; 144,7
	6,80 (m, 4H)	133,4; 126,4
	6,15 (d, 2H)	121,9; 111,3
OCH <sub>3</sub>	2,99 (s, 6H)	58,2
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	3,24 (s, 8H)	71,5; 58,4
	3,05 (s, 12H)	

En la figura 16 se muestra el diagrama ORTEP de (5•DME)<sub>2</sub>, mientras que en la tabla 8 se resumen los datos de distancias y ángulos más representativos de la estructura. El compuesto (5•DME)<sub>2</sub> cristaliza en un grupo espacial P<sub>21/c</sub> como un compuesto dinuclear. En cambio, los derivados iminofenoxo de sodio descritos en la bibliografía presentan estructuras en forma de cubo.<sup>30b,30c,36</sup> En estado sólido (5•DME)<sub>2</sub> presenta un núcleo central Na<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub> con dos átomos de oxígeno puente a ambos centros metálicos. Formalmente la estructura consta de un ligando y una molécula de DME por cada centro metálico. Sin embargo, y a diferencia de las estructuras encontradas en los compuestos (1•THF)<sub>2</sub> y (3•DME)<sub>2</sub>, el entorno químico alrededor de cada centro metálico es distinto. En (5•DME)<sub>2</sub> uno de los átomos de sodio está coordinado a dos ligandos de forma quelato, mientras que el otro se une a dos moléculas de DME. La disposición estructural encontrada en el compuesto (5•DME)<sub>2</sub> en la que los dos metales se encuentran en un entorno químico distinto no es habitual, pero en la bibliografía pueden encontrarse ejemplos de compuestos de litio<sup>37</sup> y sodio<sup>38</sup> que presentan una estructura similar.

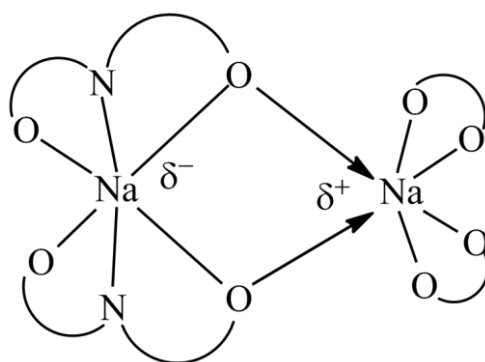


**Figura 16:** diagrama ORTEP de  $(5\cdot\text{DME})_2$ .

**Tabla 8:** distancias y ángulos más representativos de  $(5\cdot\text{DME})_2$ .

Parámetro	Distancia (Å)	Parámetro	Ángulo (°)
Na(1)–O(2)	2,2066(17)	O(2)–Na(1)–O(1)	90,83(6)
Na(1)–O(1)	2,2334(17)	Na(1)–O(1)–Na(2)	90,33(6)
Na(1)–O(4)	2,3392(18)	O(2)–Na(2)–O(1)	85,45(6)
Na(1)–O(3)	2,3551(18)	O(2)–Na(1)–O(4)	130,53(7)
Na(1)–N(3)	2,4290(18)	O(1)–Na(1)–O(4)	97,47(7)
Na(1)–N(1)	2,4712(19)	O(2)–Na(1)–O(3)	102,24(7)
Na(1)–Na(2)	3,2545(16)	O(1)–Na(1)–O(3)	138,92(6)
Na(2)–O(2)	2,3061(18)	O(4)–Na(1)–O(3)	102,63(7)
Na(2)–O(1)	2,3544(17)	O(2)–Na(1)–N(3)	129,69(7)
Na(2)–O(7)	2,3654(19)	O(1)–Na(1)–N(3)	73,77(6)
Na(2)–O(6)	2,4064(19)	O(1)–Na(1)–N(1)	132,85(6)
Na(2)–O(8)	2,407(2)	O(7)–Na(2)–O(8)	69,74(6)
Na(2)–O(5)	2,4135(19)	O(6)–Na(2)–O(5)	69,70(7)
		O(3)–Na(1)–N(1)	88,18(6)
		N(3)–Na(1)–N(1)	149,35(7)

La geometría alrededor de cada metal es pseudooctaédrica. Las distancias Na(1)–O(1) y Na(1)–O(2) (2,2066(17) y 2,2334(17) Å) se encuentran dentro del intervalo habitual descrito en otros enlaces Na–O<sub>ariloxo</sub><sup>30c,36,39</sup> y son más cortas que las correspondientes Na(2)–O(1) y Na(2)–O(2) (2,3544(17) y 2,3061(18) Å). Las distancias de los enlaces Na–O<sub>DME</sub> se encuentran en el rango 2,3654(19)–2,4135(19) Å, por lo que las distancias entre el átomo Na(2) y los átomos de oxígeno de los grupos naftoxo de los ligandos se encuentran más cerca de un enlace dativo que de un enlace covalente. Los valores de las distancias de enlace encontrados en el compuesto (**5·DME**)<sub>2</sub> permiten proponer una situación de enlace en la que uno de los átomos de sodio (Na(1) de la Figura 16) posee una mayor densidad de carga negativa, mientras que el átomo de sodio coordinado a las moléculas de DME presenta una mayor densidad de carga positiva (Figura 17).



**Figura 17:** situación de enlace del compuesto (**5·DME**)<sub>2</sub>.

De esta forma, la situación de enlace del compuesto (**5·DME**)<sub>2</sub> se asemeja a la encontrada en los compuestos “ato” descritos en el capítulo 1 y en la introducción del presente capítulo. En los compuestos “ato” mencionados con anterioridad esta situación es fruto de la distinta naturaleza de los centros metálicos que forman el derivado heterobimetálico “ato”. Sin embargo, en el compuesto (**5·DME**)<sub>2</sub> ambos centros metálicos pertenecen al mismo elemento, y por ello, es menos habitual encontrar estructuras de este tipo en compuestos homometálicos.

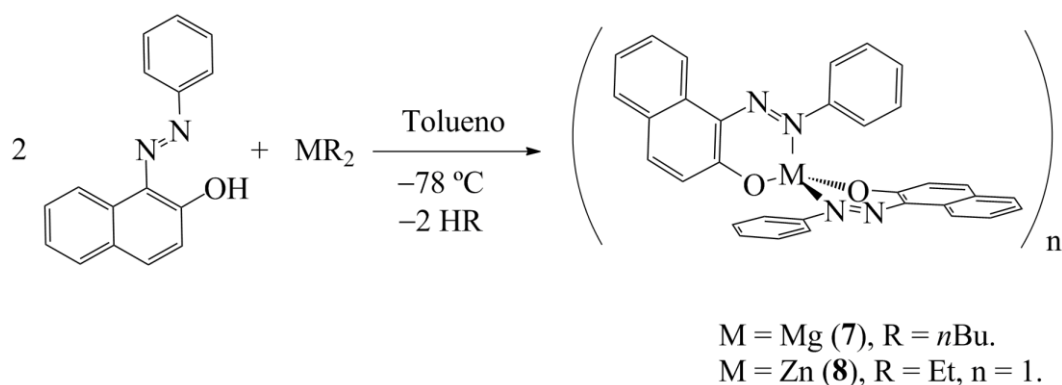
Los ángulos O–Na–OMe (138,92(6) y 130,53(7)°) son considerablemente menores del valor teórico de 180° por la rigidez estructural que impone el ligando. Los mismo sucede en los ángulos O–Na–N (73,77(6) y 72,31(6)° frente a 90°) y N–Na–O<sub>Me</sub> (67,91(6) y 66,45(6) frente a 90°). Los ángulos O<sub>DME</sub>–Na–O<sub>DME</sub> son 69,74(6) y 69,70(7)°, que son menores que los 90° que deberían tener en una geometría octaédrica perfecta. Sin embargo, son mayores que los encontrados en el derivado de potasio (**3·DME**)<sub>2</sub> (58,56(9) y 59,55(15)°).

## 2.4 Síntesis de compuestos fenilazonaftoxo de magnesio, calcio y cinc.

Como se ha descrito en el capítulo 1 y en la introducción del presente capítulo 2, los compuestos de magnesio, calcio y cinc son interesantes desde el punto de vista catalítico. Por ello, la química de los compuestos que presentan estos metales ha sufrido un importante avance en las últimas dos décadas. Para preparar los derivados de magnesio y cinc se ha empleado la misma ruta sintética que en el caso de los compuestos de metales alcalinos **1-6**, ya que las ventajas argumentadas en el caso anterior se mantienen en los derivados de magnesio y cinc.

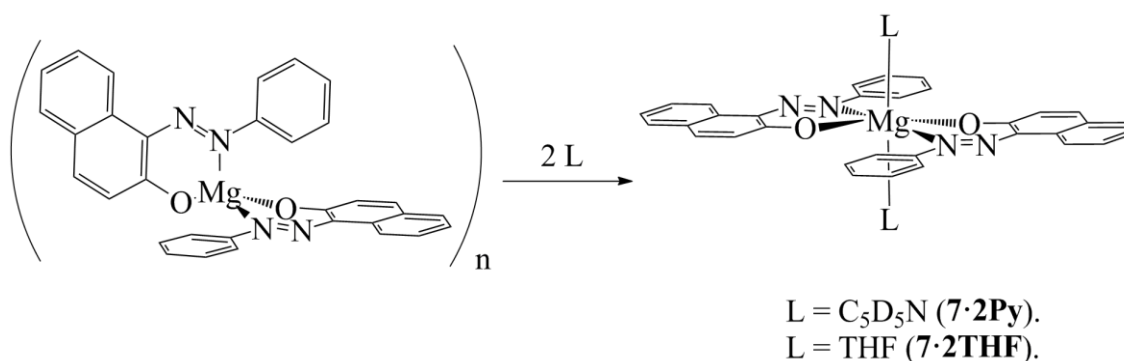
### 2.4.1 Síntesis de $[M\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_5)\}_2\}]_n$ (M = Mg (**7**) y Zn (**8**)).

Los compuestos de magnesio y cinc  $[M\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_5)\}_2\}]_n$  (M = Mg (**7**) y Zn (**8**)) se han preparado mediante reacción ácido-base entre el precursor del ligando con un reactivo metálico adecuado en proporción 2:1 (ligando:metal) y de esta manera se obtienen los derivados homolépticos de ambos metales. Las reacciones se han llevado a cabo a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  empleando tolueno como disolvente, según el esquema 9. Como precursores metálicos se emplean di-*n*-butilmagnesio y dietilcinc, compuestos que presentan la ventaja de estar disponibles comercialmente. Además, las reacciones en las que se ven implicados son muy limpias, ya que se genera *n*-butano o etano como subproductos, fácilmente eliminables del medio de reacción por su carácter volátil. Los rendimientos de las reacciones son de 80 y 33% para los derivados de magnesio y cinc respectivamente. A diferencia de los compuestos de metales alcalinos, la formación del complejo metálico no implica cambio de color respecto del precursor del ligando, pues ambos compuestos presentan un color rojo. El comportamiento observado puede deberse a una menor interacción M–N.



**Esquema 9:** síntesis de **7** y **8**.

El derivado de magnesio **7** es poco soluble en hexano, tolueno y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , pero muy soluble en THF. Sin embargo, el compuesto de cinc **8** es soluble en disolventes aromáticos, halogenados y THF, pero insoluble en hexano. Al igual que ocurre en los compuestos de metales alcalinos, la solubilidad de los compuestos depende de su nuclearidad. La diferencia de solubilidad hace pensar que el compuesto de magnesio tiende a formar agregados de alto peso molecular ( $n > 1$ ), mientras que el derivado de cinc es mononuclear en disolución ( $n = 1$ ). Como consecuencia de esto el compuesto de magnesio **7** solamente se ha podido caracterizar por análisis elemental. Cuando el compuesto **7** se encuentra en presencia de moléculas con capacidad dadora, como piridina o THF, el centro metálico se coordina a ellas, formando un aducto con dos moléculas de piridina o THF (Esquema 10).



**Esquema 10:** síntesis de **7**·**2Py** y **7**·**2THF**.

### 2.4.2 Caracterización espectroscópica de $[M\{\kappa^2-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_5))_2L_n\}]$ ( $M = Mg$ , $n = 2$ , $L = C_4H_8O$ (**7·2THF**), $L = C_5H_5N$ (**7·2Py**) y $M = Zn$ , $n = 0$ (**8**)).

Los compuestos  $[Mg\{\kappa^2-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_5))_2L_2\}]$  ( $L = C_4H_8O$  (**7·2THF**),  $L = C_5H_5N$  (**7·2Py**)) y **8** se han caracterizado espectroscópicamente mediante RMN (utilizando RMN- $^1H$ ,  $^{13}C$  y experimentos bidimensionales HMBC  $^1H$ - $^{15}N$ ). Los valores de desplazamiento más característicos se muestran en la tabla 9.

**Tabla 9:** valores de desplazamiento de RMN- $^1H$  y  $^{15}N$  para los compuestos **7·2Py** ( $C_6D_6/C_5D_5N$ ), **7·2THF** (THF- $d_8$ ) y **8** ( $C_6D_6$ ).

Asignación	<b>7·2Py</b>	<b>7·2THF</b>	<b>8</b>
$C_{10}H_6$	8,88 (m, 2H)		
	7,56 (m, 2H)	8,42 (d, 2H)	8,80 (d, 2H)
	7,47 (m, 2H)	7,51 (d, 2H)	7,34 (m, 4H)
	7,14 (m, 2H)	7,24 (m, 2H)	6,82 (t, 4H)
	7,00 (m, 2H)	7,08 (m, 4H)	6,73 (m, 2H)
	6,91 (m, 2H)	6,71(d, 2H)	
$C_6H_5$	7,89 (m, 4H)	7,90 (d, 4H)	7,73 (d, 4H)
	7,32 (m, 2H)	7,44 (d, 2H)	7,42 (t, 2H)
	7,09 (m, 4H)	7,24 (m, 4H)	7,18 (t, 2H)
			7,01 (d, 2H)
$O(CH_2CH_2)_2$		3,51 (m, 8H)	
		1,64 (m, 8H)	
$^{15}N$	380	377	360

Las señales de los protones aromáticos presentan el mismo comportamiento que los compuestos de metales alcalinos **1-3**. El desplazamiento de  $^{15}N$  es de gran ayuda a la hora de examinar la naturaleza quelato del ligando. Para los derivados de magnesio **7·2Py** y **7·2THF** esta señal aparece a 380 y 377 ppm respectivamente, según indican los experimentos de HMBC  $^1H$ - $^{15}N$ . En vista de los desplazamientos encontrados se puede concluir que el disolvente en el que se lleva a cabo el espectro apenas influye en el desplazamiento de  $^{15}N$ . El valor de desplazamiento de  $^{15}N$  del compuesto **8** es 360 ppm. Los tres valores son



inferiores a los correspondientes a los compuestos de metales alcalinos (410, 423 y 428 ppm, Tabla 2), comportamiento que puede ser explicado por la presencia de dos grupos *azo* en la molécula de complejo. Dado que el centro metálico recibe densidad electrónica de más grupos, la interacción entre el metal y cada uno de los átomos de nitrógeno es más débil. En todos los casos se comprueba que existe interacción M–N, puesto que el valor de desplazamiento de  $^{15}\text{N}$  varía notablemente respecto del precursor del ligando (295 ppm, Tabla 2).

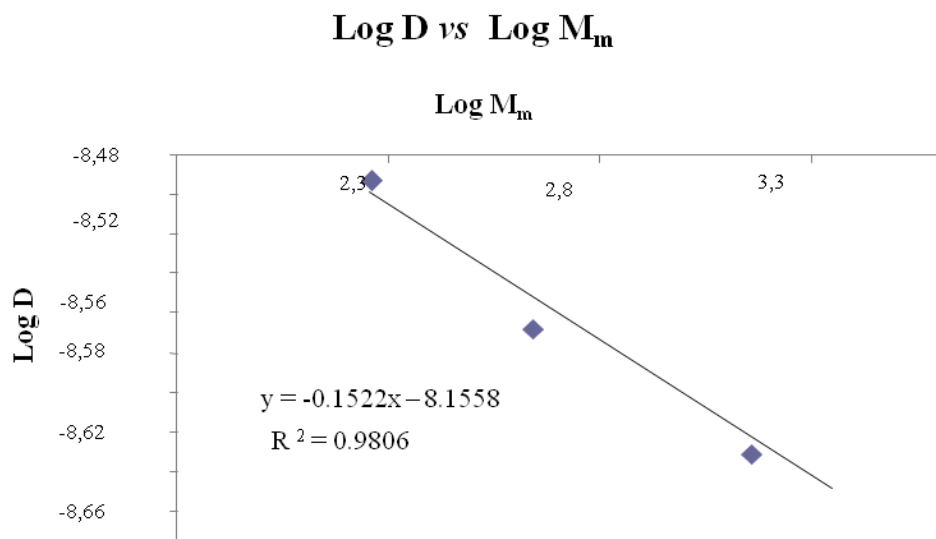
Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, los compuestos de metales alcalinos y alcalinotérreos tienen tendencia a dar estructuras polinucleares. La presencia de moléculas con capacidad coordinativa puede romper estas estructuras y, cuando esto sucede, se produce la disolución del compuesto. Dado que la estructura, y por tanto, las propiedades de estos compuestos varían de forma sustancial en estado sólido y en disolución, conocer dicha estructura en disolución es fundamental de cara a comprender su comportamiento químico.

Para conocer la nuclearidad en disolución del derivado de magnesio **7·2Py** se ha llevado a cabo un experimento de difusión DOSY- $^1\text{H}$  (Diffusion-Ordered Spectroscopy). Debido a que los valores de difusión de un compuesto en un medio viscoso dependen de un gran número de factores como la temperatura, concentración o viscosidad del disolvente, se ha utilizado el método de los patrones internos.<sup>4</sup> Este método ha gozado de gran desarrollo durante los últimos años en la Química Organometálica y de la Coordinación.<sup>13-14</sup> El experimento se lleva a cabo empleando una mezcla de  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$  a 25 °C y empleando como patrones 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno (TPhN), N-bencilidenanilina ( $\text{PhC}=\text{NPh}$ ), y un dendrímero tipo carbosilano (DEN) (ver capítulo 6). Una vez obtenido el valor de difusión (D), y al conocer los pesos moleculares ( $M_m$ ) de los patrones se representan los valores de Log D frente a los de Log  $M_m$ . De esta forma, interpolando el valor de Log D en la recta de calibrado, se puede conocer el valor de peso molecular de la molécula deseada. Los valores de D, Log D,  $M_m$  y Log  $M_m$  se resumen en la tabla 10. El valor de peso molecular del compuesto **7·2Py** obtenido por este método es 659,31 g mol<sup>-1</sup> (error 2,5%), que corresponde a una disposición molecular mononuclear con dos moléculas de piridina coordinadas al centro metálico.

El valor teórico para el compuesto mostrado en el esquema 10 con dos moléculas de piridina coordinadas al centro metálico es  $676,24 \text{ g mol}^{-1}$ . Por tanto, los valores se encuentran más próximos entre sí que considerando la molécula sin piridina coordinada ( $518,16 \text{ g mol}^{-1}$ ).

**Tabla 10:** valores de Log D y Log  $M_m$  para los tres patrones y **7·2Py**.

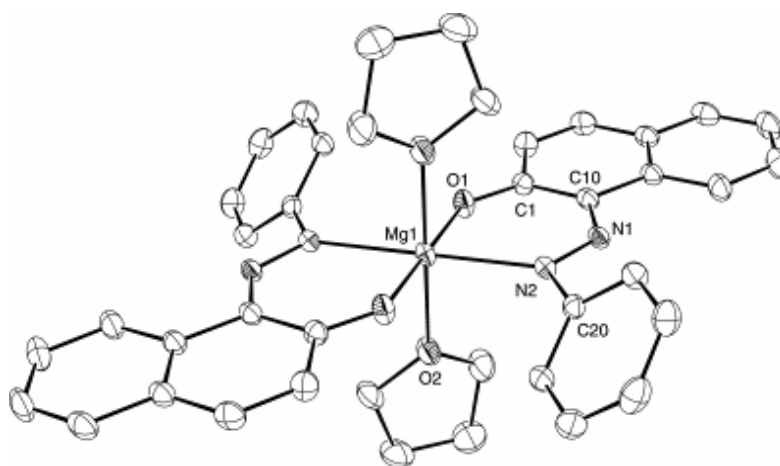
Compuesto	$M_m$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Log $M_m$	$10^{10} D$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )	Log D
PhC=NPh	181,11	2,258	10,79	-8,967
TPhN	432,53	2,636	6,03	-9,220
DEN	1424,23	3,153	3,22	-9,492
<b>7·2Py</b>	659,31	2,819	4,94	-9,306



**Figura 18:** Log D vs Log  $M_m$

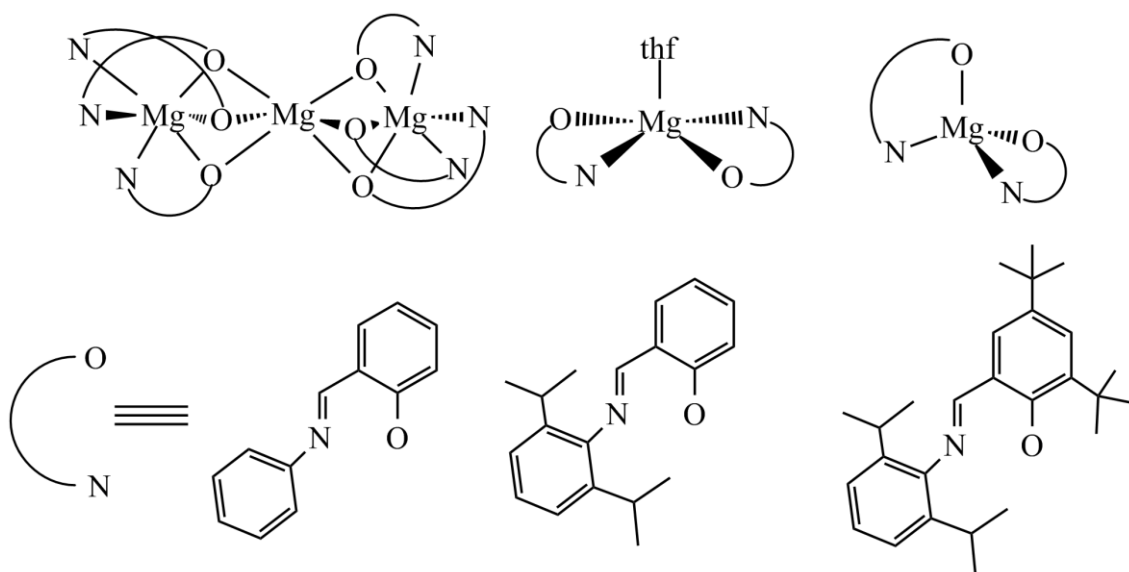
### 2.4.3 Caracterización estructural de 7·2THF y 8.

Cuando el compuesto **7** se disuelve en THF y se enfría a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  se obtiene el compuesto **7·2THF** en forma de cristales rojos, válidos para estudiar su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal. El compuesto cristaliza en un grupo  $P_{21/n}$  y su diagrama ORTEP se muestra en la figura 19. Los valores de las distancias y ángulos de enlace se recogen en la tabla 11.



**Figura 19:** diagrama ORTEP del compuesto **7·2THF**.

En estado sólido **7·2THF** presenta una estructura mononuclear, con dos ligandos y dos moléculas de THF provenientes del disolvente de cristalización. La estructura encontrada corrobora las conclusiones obtenidas en los estudios de difusión, confirmando una geometría octaédrica alrededor del centro metálico. Las moléculas de disolvente se encuentran en una disposición relativa *trans* y los átomos dadores de las dos moléculas de ligando se encuentran en el mismo plano. Los átomos de oxígeno de los ligandos naftoxo se encuentran en una disposición relativa *trans*. La estructura mononuclear difiere de la encontrada en un compuesto iminofenoxo análogo.<sup>40</sup> Dicho compuesto adopta una estructura trinuclear (Figura 20), a pesar de cristalizarse en un disolvente con capacidad coordinativa, como THF y sólo cuando el ligando posee grupos voluminosos se adoptan estructuras mononucleares.



**Figura 20:** distintos compuestos de magnesio con ligandos iminofenoxo encontrados en la bibliografía.<sup>40</sup>

El ligando fenilazonaftoxo se une de forma plana al metal, debido a la aromaticidad existente en la molécula de ligando. Por ello, todos los átomos del metalaciclo de seis eslabones se encuentran en un mismo plano.

**Tabla 11:** distancias y ángulos de enlace del compuesto **7·2THF**.

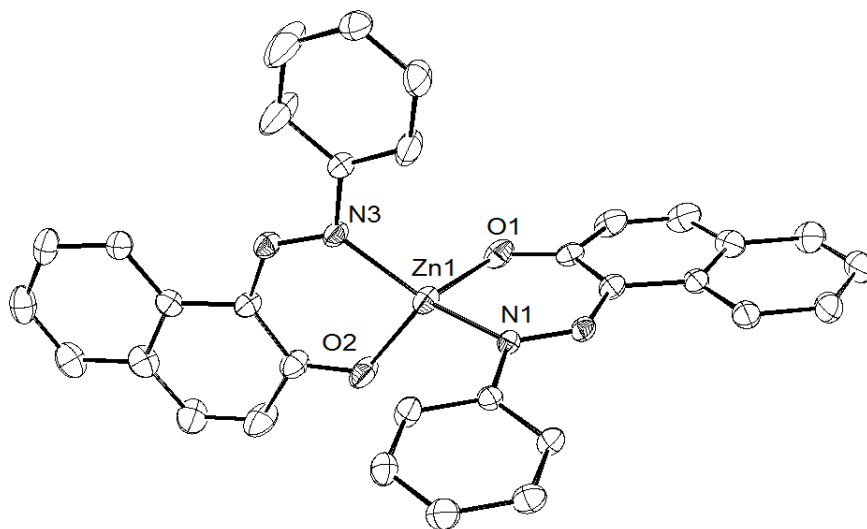
Parámetro	Distancia (Å)	Parámetro	Ángulo (°)
Mg(1)–O(1)	1,943(2)	O(1)–Mg(1)–O(1)	180,00(12)
Mg(1)–O(1)	1,943(2)	O(1)–Mg(1)–O(2)	89,49(9)
Mg(1)–O(2)	2,125(2)	O(1)–Mg(1)–O(2)	90,51(9)
Mg(1)–O(2)	2,125(2)	O(2)–Mg(1)–O(2)	180,00(16)
Mg(1)–N(2)	2,240(2)	O(1)–Mg(1)–N(2)	97,95(8)
Mg(1)–N(2)	2,240(2)	O(1)–Mg(1)–N(2)	82,05(8)
N(1)–N(2)	1,286(3)	O(2)–Mg(1)–N(2)	89,95(8)
		O(2)–Mg(1)–N(2)	90,05(8)
		N(2)–Mg(1)–N(2)	180,00(7)

Al igual que ocurre en los otros tres compuestos cuyas estructuras cristalinas se han discutido anteriormente, las distancias  $M-O_{\text{naftoxo}}$  son menores que las distancias  $Mg-O_{\text{THF/DME}}$ , por lo que las distancias  $Mg-O_{\text{axial}}$  son mayores que las  $Mg-O_{\text{ecuatorial}}$ . Las distancias  $Mg-N$  son

mayores que las distancias  $\text{Mg}-\text{N}_{\text{imino}}^{9,40-41}$  o  $\text{Mg}-\text{N}_{\text{amino}}^{2d,5f,42}$  que se pueden encontrar en la bibliografía.

En general, los ángulos de enlace son próximos a los que se esperaría encontrar en un compuesto con geometría octaédrica perfecta. Existen dos ángulos  $\text{O}_{\text{naftoxo}}-\text{Mg}-\text{N}$  claramente diferenciados  $97,95(8)$  y  $82,05(8)^\circ$ . Los ángulos en los que el átomo de oxígeno y nitrógeno pertenecen a la misma molécula de ligando son claramente menores que en los que pertenecen a ligandos distintos.

Cuando una disolución del compuestos **8** en tolueno se lleva a sequedad se obtiene un aceite de color rojo, que cristaliza al cabo del tiempo. De esta forma se han podido aislar muestras válidas para difracción de rayos X de monocristal. El diagrama ORTEP de **8** se muestra en la figura 21 y las distancias y ángulos de enlace se muestran en la tabla 12.



**Figura 21:** diagrama ORTEP de **8**.

El compuesto **8** cristaliza en un grupo espacial  $P_{21/c}$ , observándose una estructura mononuclear en estado sólido con dos ligandos fenilazonaftoxo en planos perpendiculares y unidos al centro metálico de forma quelato. Alrededor del átomo central existe una geometría tetraédrica distorsionada. Al igual que los casos anteriores, sólo el átomo de nitrógeno del grupo *azo*

unido directamente al grupo fenilo se coordina al centro metálico. De esta forma, el átomo de cinc participa en la formación de dos metalaciclos de 6 eslabones. Como consecuencia de la aromaticidad de la molécula de ligando todos los átomos presentes en el mismo metalaciclo se encuentran en un mismo plano.

**Tabla 12:** distancias y ángulos más representativos de **8**.

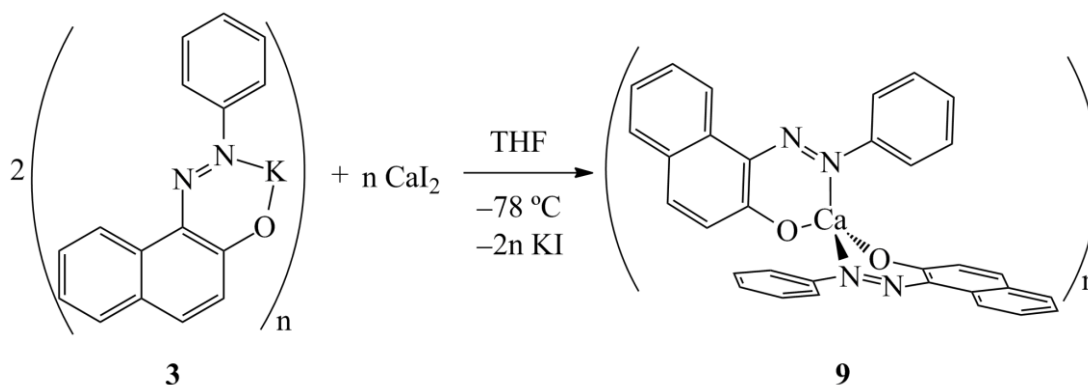
Parámetro	Distancia (Å)	Parámetro	Ángulo (°)
Zn(1)–O(2)	1,925(5)	O(2)–Zn(1)–O(1)	114,6(2)
Zn(1)–O(1)	1,923(4)	O(2)–Zn(1)–N(3)	92,91(18)
Zn(1)–N(3)	1,999(5)	O(1)–Zn(1)–N(3)	115,98(18)
Zn(1)–N(1)	1,996(5)	O(2)–Zn(1)–N(1)	116,97(19)
N(1)–N(2)	1,287(6)	O(1)–Zn(1)–N(1)	92,19(18)
N(3)–N(4)	1,286(6)	N(3)–Zn(1)–N(1)	125,99(19)

Las distancias Zn–O son muy similares a otras distancias Zn–O<sub>ariloxo</sub> encontradas en la bibliografía<sup>2a,12a,12f,22,43</sup> y los valores de las distancias Zn–N son 1,999(5) y 1,996(5) Å. Las distancias encontradas son cortas, comparadas con otras distancias Zn–N<sub>azo</sub> descritas en la literatura (2,116(3), 2,137(3) y 2,163(5) Å).<sup>20-22</sup> Esto puede ser debido al bajo índice de coordinación encontrado en **8** respecto a los otros compuestos con los que se compara. De esta forma **8** está menos saturado, tanto desde el punto de vista electrónico como estérico y por ello las distancias Zn–N son, comparativamente, menores. Asimismo, las distancias son ligeramente menores que las distancias Zn–N<sub>imino</sub> encontradas en la literatura.<sup>12a,22,43a,43b,43d,43e</sup> Las distancias N–N en **8** son muy similares a las encontradas en el compuesto **7·2THF** (1,286(3) vs 1,287(6) y 1,286(6) Å, comparar Tablas 11 y 12). A pesar de que el átomo de cinc posee electrones en sus orbitales d, éste no retrozona densidad electrónica en los orbitales  $\pi$  antienlazantes del grupo *azo*. Las distancias, a su vez, son idénticas a otros compuestos con enlace N<sub>azo</sub>–Zn.<sup>20,22</sup> Al igual que ocurre en el compuesto **7·2THF**, hay dos tipos de ángulo O–Zn–N, dependiendo de si dichos átomos pertenecen al mismo metalaciclo o no (92,19(18) y 92,91(18)° vs 115,98(18) y 116,97(19)°). Los ángulos O–Zn–O y N–Zn–N

son 114,6(2) y 125,99(19)° respectivamente, que son mayores que los 109° que se esperarían en un tetraedro regular.

#### 2.4.4 Síntesis y caracterización de $[\text{Ca}\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_5\text{))}_2\}]_n$ (**9**).

Para sintetizar el compuesto de calcio se ha empleado la reacción de metátesis entre el derivado fenilazonaftoxo de potasio y una sal de calcio adecuada. El compuesto  $[\text{Ca}\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_5\text{))}_2\}]_n$  (**9**) se obtiene mediante reacción entre el compuesto de potasio **3** y yoduro de calcio anhidro en THF en proporción 2:1 (Esquema 11), obteniendo un rendimiento moderado (37%).



**Esquema 11:** síntesis del compuesto de calcio **9**.

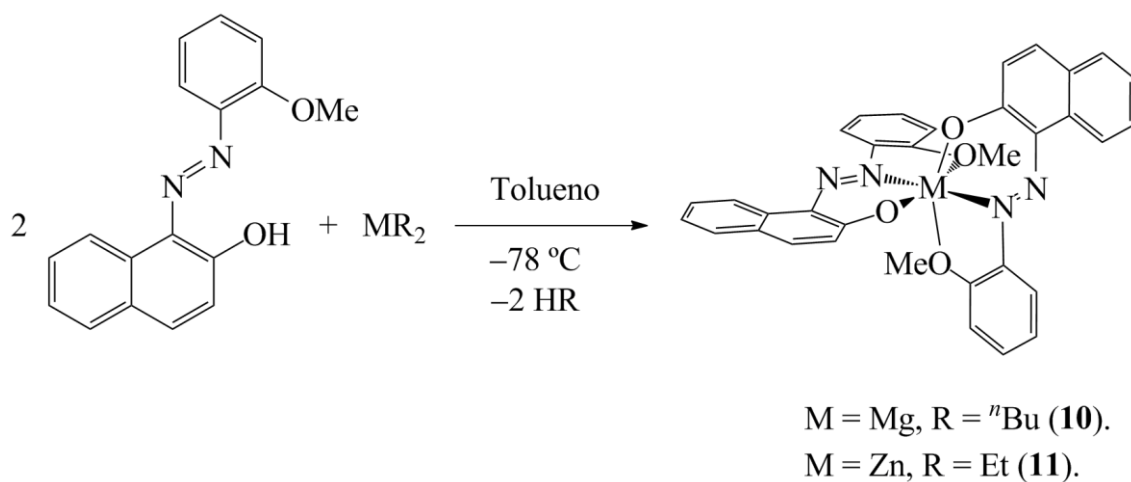
El compuesto **9** presenta un color rojo y es insoluble en disolventes alifáticos y aromáticos, pero es soluble en disolventes con capacidad dadora como THF o DMSO, y al igual que en el compuesto **7**, puede ser debido a su alta nuclearidad. El análisis elemental de **9** coincide con el valor teórico para la estructura propuesta en el esquema 11. Su caracterización espectroscópica se ha llevado a cabo en DMSO- $d_6$  y los desplazamientos de RMN- $^1\text{H}$  se resumen en la tabla 13. El compuesto **9** presenta un juego de señales debido a los protones del ligando que aparecen en el intervalo 8,55-6,74 ppm. Desafortunadamente, no se ha podido obtener el valor de  $\delta^{15}\text{N}$ , a pesar de haber realizado el experimento HMBC  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  en condiciones similares a los compuestos **1-8**.

**Tabla 13:**  $\delta$  de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto **9** (DMSO- $d_6$ ).

Asignación	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}$
$\text{C}_{10}\text{H}_6$	8,55 (d, 2H)	163,2; 136,1
	7,57 (d, 4H)	135,4; 131,8
	7,33 (m, 4H)	128,2; 127,3
	6,74 (t, 2H)	126,9; 125,9
		121,3
$\text{C}_6\text{H}_5$	7,78 (d, 4H)	155,7
	7,33 (m, 2H)	128,9
	7,18 (m, 2H)	128,6
	7,11 (m, 2H)	121,9

#### 2.4.5 Síntesis de y caracterización espectroscópica de $[\text{M}\{\kappa^3\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_4)(\text{o-OCH}_3))\}_2]$ (M = Mg (**10**) y Zn (**11**)).

Los compuestos homolépticos  $[\text{M}\{\kappa^3\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_4)(\text{o-OCH}_3))\}_2]$  (M = Mg (**10**) y Zn (**11**)) se han preparado, al igual que los derivados **7** y **8**, por reacción ácido-base entre el precursor del ligando y un precursor metálico adecuado.


**Esquema 12:** síntesis de los compuestos de magnesio y cinc **10** y **11**.



Las reacciones entre el precursor 1-(2'-metoxi)fenilazo-2-naftol y di-*n*-butilmagnesio o dietilcinc (proporción 2:1) se llevan a cabo a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En ambas se emplea tolueno como disolvente, como se muestra en el esquema 12. Ambos complejos se aíslan como sólidos rojos con rendimientos del 74 y 44% respectivamente y son poco solubles en disolventes apolares, pero se disuelven con facilidad en THF. Al igual que los compuestos **7** y **8**, la coordinación al centro metálico no implica un cambio de color en el compuesto respecto del que posee el precursor del ligando. Los compuestos **10** y **11** se han caracterizado por RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y para ello se ha empleado una mezcla de  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ . Los valores de desplazamiento de RMN- $^1\text{H}$  de ambos compuestos se resumen en la tabla 14. La señal del grupo metóxido aparece a desplazamientos menores con respecto a la que presenta el precursor del ligando debido al efecto anisotrópico de los anillos aromáticos.<sup>34</sup>

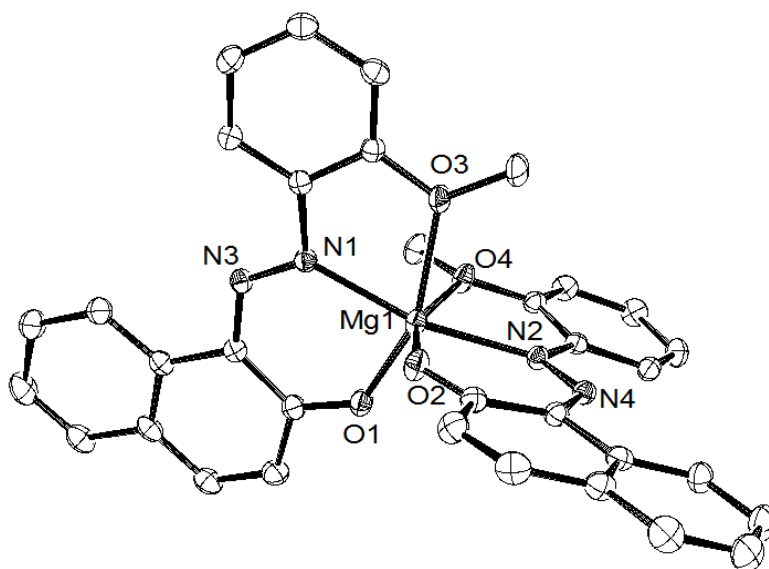
**Tabla 14:** valores de RMN- $^1\text{H}$  de los compuestos **10** y **11** ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ).

Asignación	<b>10</b>	<b>11</b>
$\text{C}_{10}\text{H}_6$	9,06 (d, 2H)	8,90 (d, 2H)
	7,48 (t, 2H)	7,43 (t, 2H)
	7,36 (d, 2H)	7,24 (d, 2H)
	7,24 (d, 2H)	7,16 (t, 2H)
	6,80 (m, 2H)	6,85 (d, 2H)
	6,27 (d, 2H)	6,36 (d, 2H)
$\text{C}_6\text{H}_4$	8,38 (d, 2H)	8,26 (m, 2H)
	6,96 (t, 4H)	7,34 (d, 2H)
	6,80 (m, 2H)	6,90 (m, 4H)
$\text{OCH}_3$	3,04 (s, 6H)	3,04 (s, 6H)

En el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  las señales de los grupos metóxido aparecen a 55,4 y 54,9 ppm para **10** y **11** respectivamente. La señal del derivado de magnesio se encuentra a mayor desplazamiento que la correspondiente del compuesto de cinc, que puede explicarse por el menor carácter electronegativo del magnesio frente al cinc. Al igual que ocurre en los derivados de metales alcalinos, para los compuestos **10** y **11** no se ha podido determinar el valor de desplazamiento de  $^{15}\text{N}$ .

### 2.4.6 Caracterización estructural de **10** y **11**.

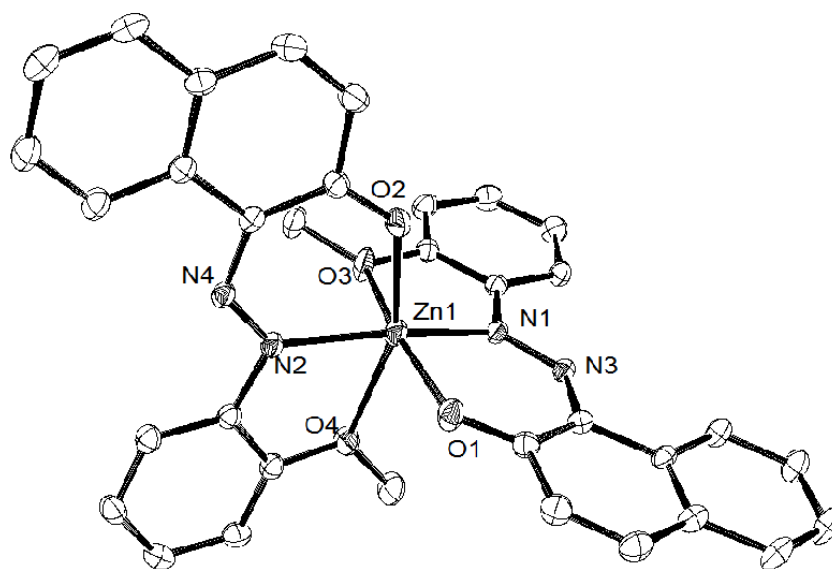
Las estructuras en estado sólido de los compuestos **10** y **11** se han podido determinar mediante difracción de rayos X de monocristal. En ambos casos las muestras válidas para conocer su estructura se han obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución saturada de los correspondientes compuestos en THF. Los diagramas ORTEP de los compuestos **10** y **11** se muestran en las figuras 22 y 23 respectivamente. Los correspondientes valores de distancias y ángulos de enlace se recogen en la tabla 15. Ambos compuestos cristalizan en un grupo espacial  $P_{-1}$  y muestran disposiciones estructurales análogas.



**Figura 22:** diagrama ORTEP del compuesto **10**.

Ambos complejos cristalizan con una geometría octaédrica distorsionada alrededor del centro metálico en la que sólo uno de los dos átomos del grupo *azo* se coordina al metal. Al igual que en los casos anteriores este átomo es el que se encuentra unido al grupo fenilo. El átomo metálico forma parte de cuatro metalaciclos y dos de ellos son de seis eslabones. Ambos están formados por el centro metálico, el átomo de oxígeno del grupo naftoxo, dos átomos de carbono del dicho anillo aromático y los dos

átomos de nitrógeno del grupo *azo*. Los otros dos metalaciclos son de cinco eslabones y están formados por el centro metálico, el átomo de nitrógeno coordinado, dos átomos de carbono del anillo aromático y el átomo de oxígeno del grupo metóxido. Debido a la aromaticidad existente en la molécula de ligando, todos sus átomos se encuentran en un mismo plano. Por ello, los dos ligandos forman dos planos casi perpendiculares, lo que hace que los ligandos tengan una disposición *mer*. La estructura descrita se ha encontrado en otros complejos con ligandos aminofenoxo tridentados.<sup>44</sup>



**Figura 23:** diagrama ORTEP del compuesto 11.

**Tabla 15:** distancias de enlace y ángulos de los compuestos **10** y **11**.

Parámetro	Distancia (Å) <b>10</b>	Distancia (Å) <b>11</b>	Parámetro	Ángulo (°) <b>10</b>	Ángulo (°) <b>11</b>
M(1)–O(2)	1,953(3)	1,972(2)	O(2)–M(1)–O(3)	91,09(11)	89,20(11)
M(1)–O(1)	1,957(3)	1,970(2)	O(1)–M(1)–O(3)	155,74(11)	160,90(10)
M(1)–N(2)	2,141(3)	2,049(3)	O(2)–M(1)–O(1)	103,59(12)	104,52(11)
M(1)–N(1)	2,144(3)	2,048(3)	O(2)–M(1)–O(4)	157,33(11)	159,41(10)
M(1)–O(4)	2,185(3)	2,373(2)	O(4)–M(1)–O(3)	83,47(11)	80,20(10)
M(1)–O(3)	2,197(3)	2,338(3)	O(2)–M(1)–N(2)	84,22(11)	89,49(10)
N(1)–N(3)	1,289(4)	1,292(3)	O(1)–M(1)–N(1)	83,77(11)	89,62(10)
N(2)–N(4)	1,288(4)	1,298(4)	N(2)–M(1)–O(4)	74,40(10)	73,13(9)
			N(1)–M(1)–O(3)	74,01(10)	73,80(9)
			N(2)–M(1)–N(1)	166,58(12)	158,16(11)

Las distancias Mg–N son menores que en el compuesto **7·2THF** (2,240(2) Å, ver Tabla 11), que puede justificarse por el distinto modo de coordinación de los dos ligandos, puesto que en el compuesto **7·2THF** el ligando es bidentado, mientras que en **10** es tridentado. Esto implica que en el compuesto **10** el átomo de nitrógeno se encuentre más cerca del metal. Como consecuencia de ello, los valores de las distancias se encuentran más próximos a las encontradas en la bibliografía para los enlaces de naturaleza Mg–N<sub>imino</sub><sup>22,40-41</sup> o Mg–N<sub>amino</sub><sup>2d,5f,42</sup>.

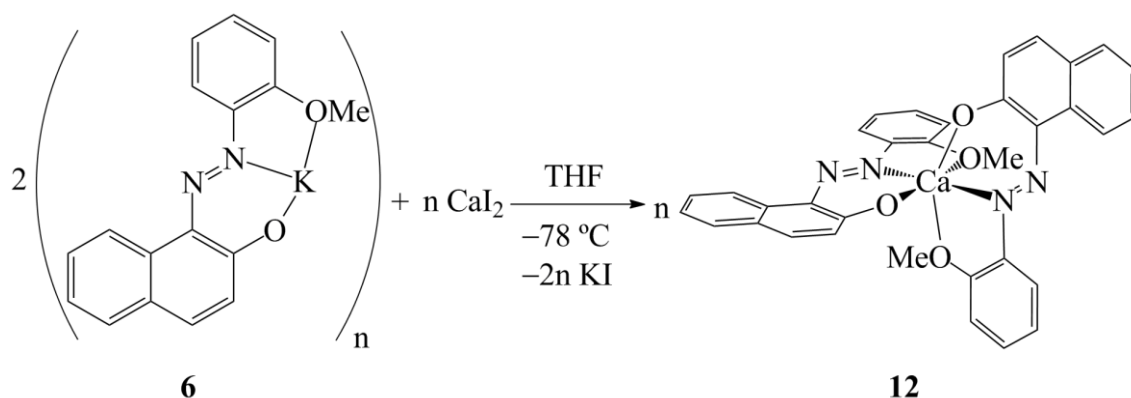
Los ángulos de enlace O–Mg–O en un mismo ligando son 155,74(11) y 157,33(11)°, alejándose considerablemente de los 180° que deberían tener suponiendo una geometría octaédrica perfecta alrededor del centro metálico. La diferencia observada se debe a la tensión estructural que provoca el ligando al coordinarse al centro metálico de forma quelato. Los ángulos O–Mg–N en los ciclos de seis eslabones son mayores que en el caso de los de cinco miembros, como consecuencia del mayor ángulo encontrado en un hexágono respecto al pentágono.

Las distancias Zn–N son del mismo orden que las encontradas en el compuesto **8** (1,999(5) y 1,996(5) Å, Tabla 12). Al igual que ocurre en este último compuesto, las distancias Zn–N son cortas comparadas con otras distancias Zn–N<sub>azo</sub><sup>20-21</sup> o Zn–N<sub>imino</sub><sup>12a,22,43a,43b,43d,43e</sup> encontradas en la bibliografía. Los ángulos O–Zn–O y O–Zn–N en un mismo ligando son

algo mayores con respecto al derivado de magnesio **10**, por lo que se puede concluir que en el derivado de cinc el ligando impone una estructura menos rígida que su equivalente de magnesio.

#### 2.4.7 Síntesis y caracterización de $[\text{Ca}\{\kappa^3\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_4\text{(o-OCH}_3\text{))})}_2\}]$ (**12**).

Para sintetizar el derivado de calcio  $[\text{Ca}\{\kappa^3\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_4\text{(o-OCH}_3\text{))})}_2\}]$  (**12**) se ha empleado el mismo método que para el compuesto **9**. La reacción de metátesis entre el derivado de potasio **6** y yoduro de calcio anhidro en THF permite obtener el compuesto **12** (Esquema 13) como un sólido de color rojo-marrón con un rendimiento del 77%. Al igual que los derivados de magnesio y cinc, el compuesto **12** no es soluble en disolventes alifáticos o aromáticos, pero puede disolverse en THF o DMSO. En el análisis elemental los valores obtenidos de C, H y N coinciden con los esperados, suponiendo que solamente se coordine al centro metálico dos moléculas de ligando.



**Esquema 13:** síntesis del compuesto de calcio **12**.

El compuesto **12** se ha caracterizado espectroscópicamente mediante RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , empleando DMSO- $d_6$  como disolvente (Tabla 16). Las señales de los protones del ligando se encuentran en el intervalo habitual (8,26-6,36 ppm) en que aparecen las señales de este ligando en DMSO- $d_6$  (ver Tabla 6). La señal correspondiente al grupo metóxido es un singlete

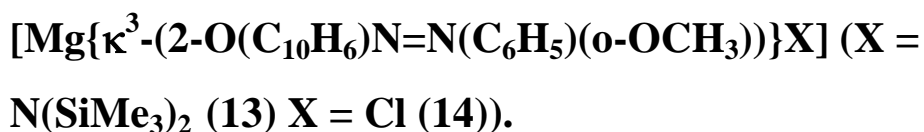
que aparece a 3,04 ppm. Si se comparan estos desplazamientos con las del reactivo de partida **6**, 8,58-6,62 ppm para las señales aromáticas y 3,86 para el grupo metóxido (Tabla 6), se observa que en el derivado de calcio las señales aparecen a campos más altos, lo que confirma que se ha producido la reacción deseada. Al igual que la variación en los desplazamientos de  $^{15}\text{N}$  de los compuestos (**7·2Py**), (**7·2THF**) y **8**, la variación hacia desplazamientos menores puede explicarse por la presencia de dos ligandos coordinados al centro metálico y la menor interacción Ca–O en **12** con respecto al precursor de potasio **6**.

En el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  las señales de los anillos aromáticos aparecen en el intervalo 162,6-111,8 ppm, mientras que la señal del grupo metóxido aparece a 56,5 ppm. En el compuesto **6** las señales aromáticas aparecen ligeramente desplazadas a campos menores (166,1-112,3 ppm), siguiendo la tendencia observada en el espectro de RMN- $^1\text{H}$ . Sin embargo, la señal del grupo metóxido se encuentra a desplazamientos más pequeños (55,9 ppm). Al igual que los otros derivados de este ligando, no se ha podido determinar el valor de desplazamiento de  $^{15}\text{N}$ .

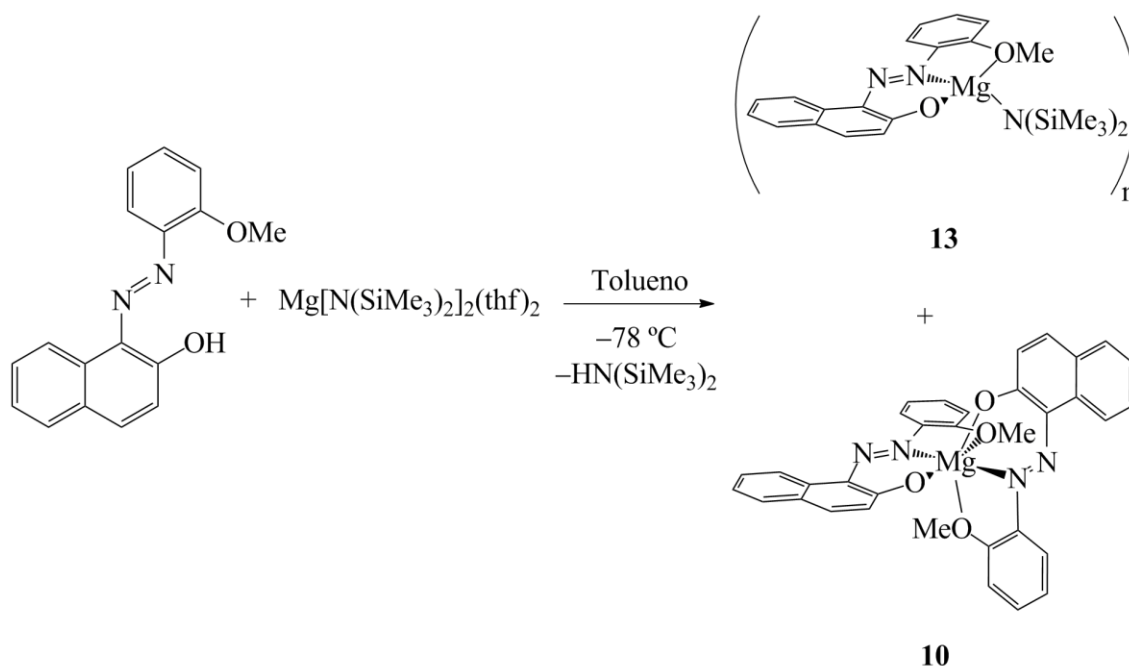
**Tabla 16:** datos de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de **12**.

Asignación	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}$
$\text{C}_{10}\text{H}_6$	8,26 (d, 2H)	162,6; 137,8; 136,9
	7,53 (m, 5H)	128,9; 128,0; 127,5
	7,46-7,16 (m, 7H)	126,8; 125,6; 120,9
	6,36 (d, 2H)	117,6
$\text{C}_6\text{H}_4$	7,46-7,16 (m, 4H)	153,5; 144,8; 132,3
	6,90 (m, 4H)	125,7; 121,5; 111,8
$\text{OCH}_3$	3,04 (s, 6H)	

## 2.5 Formación de compuestos heterolépticos de magnesio



En el capítulo 1 y en la introducción del presente capítulo se ha discutido la importancia que tienen los derivados heterolépticos de metales alcalinotérreos a la hora de llevar a cabo transformaciones en las que intervienen como catalizadores. Sin embargo, y como consecuencia de la tendencia que tienen a dar el equilibrio de Schlenk, su síntesis es más complicada que la de los correspondientes derivados homolépticos. Los derivados heterolépticos se estabilizan al aumentar el número de átomos que se unen al centro metálico de un mismo ligando, fenómeno que se ha discutido ampliamente en la introducción del presente capítulo. Por ello, para preparar los compuestos heterolépticos se ha elegido el precursor del ligando potencialmente tridentado 1-(2'-metoxi)fenilazo-2-naftol. Como reactivo metálico de partida se ha utilizado bis(trimetilsilil)amida de magnesio, debido al alto volumen estérico que presenta. De esta forma, la molécula final estaría formada por un ligando azonaftoxo y un grupo bis(trimetilsilil)amido. Dado que este grupo amido protege mejor al centro metálico que el *n*-butilo debería dar mayor estabilidad al compuesto heteroléptico deseado.

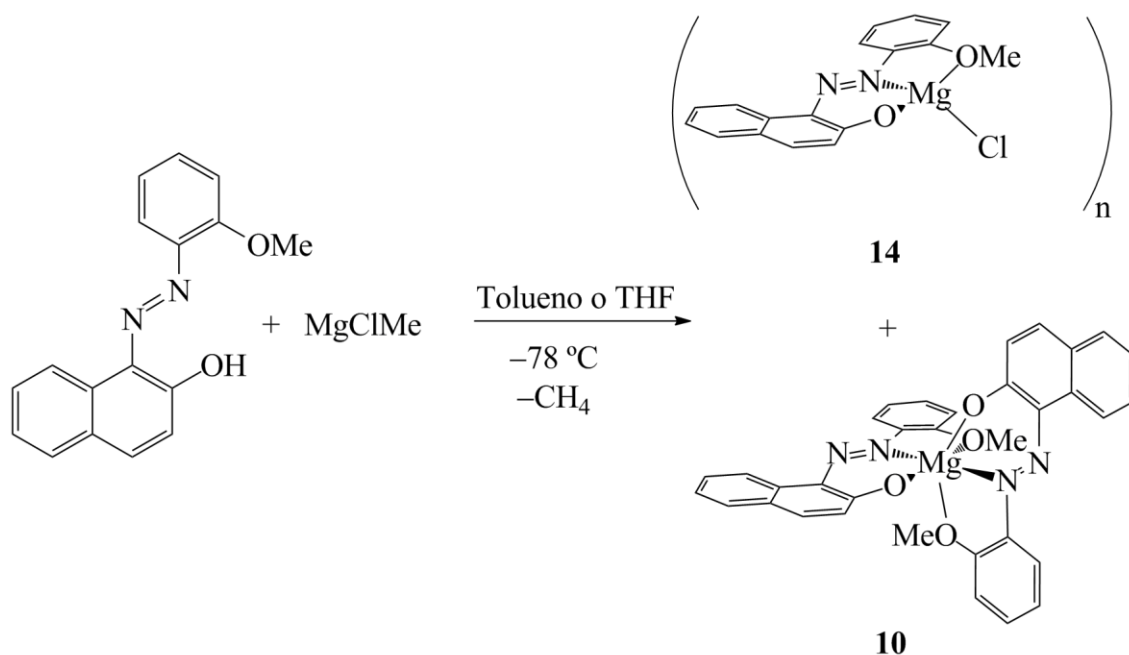


**Esquema 14:** reacción entre 1-(2'-metoxi)fenilazo-2-naftol y bis(trimetilsilil)amida de magnesio.

Cuando la reacción se lleva a cabo en estequiometría 1:1, a baja temperatura y en tolueno como disolvente, se aísla una mezcla de productos en la que uno de ellos es el compuesto **10** y el otro se identifica como el producto heteroléptico buscado  $[\text{Mg}\{\kappa^3\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_5)(\text{o-OCH}_3))\}\text{(N(SiMe}_3)_2)]$  **13** (Esquema 14). En ningún caso se ha podido aislar el compuesto **13** puro, independientemente del disolvente o temperatura empleados, así como del método de purificación.

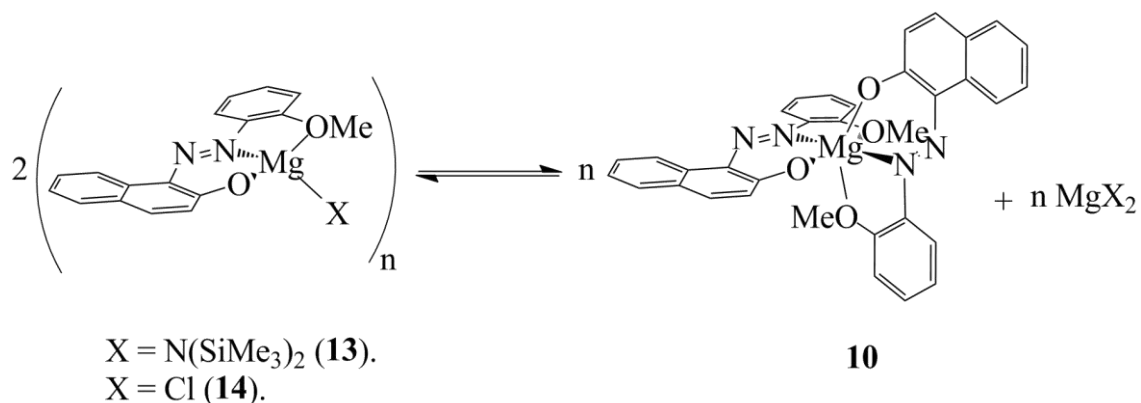
En otro intento por obtener el derivado heteroléptico se ha empleado  $\text{MgMeCl}$  como reactivo metálico de partida. Las reacciones se llevan a cabo a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  y empleando tolueno o THF como disolventes. En estas condiciones, los resultados obtenidos son similares a los del caso anterior, obteniéndose una mezcla de productos en la no es posible aislar como único producto el compuesto heteroléptico  $[\text{Mg}\{\kappa^3\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_5)(\text{o-OCH}_3))\}\text{Cl}]$  **14** buscado (Esquema 15).





**Esquema 15:** reacción entre 1-(2'-metoxi)fenilazo-2-naftol y MgClMe.

Los resultados anteriores se deben a la ya comentada inestabilidad de los derivados heterolépticos frente al equilibrio de Schlenk. Al formarse, los compuestos **13** y **14** se transforman en el derivado homoléptico **10** y  $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2$  o  $\text{MgCl}_2$  (Esquema 16) y, en consecuencia, los compuestos **13** y **14** no pueden ser aislados puros. Sin embargo, la formación de ambos se ha podido establecer por espectroscopia de RMN.



**Esquema 16:** equilibrio de Schlenk de los compuestos **13** y **14**.

**Tabla 17:** desplazamiento de RMN-<sup>1</sup>H de los compuestos **13** y **14** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N).

Asignación	13	14
C <sub>10</sub> H <sub>6</sub>	8,89 (d, 1H)	9,05 (d, 1H)
	7,40 (m, 1H)	7,43 (t, 1H)
	7,22 (d, 1H)	7,35 (t, 1H)
	6,91 (t, 1H)	7,27 (t, 1H)
	6,62 (d, 2H)	6,85 (m, 1H)
		6,47 (d, 1H)
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	8,11 (d, 1H)	8,36 (d, 1H)
	7,40 (m, 2H)	7,04 (d, 1H)
	6,83 (t, 1H)	6,85 (m, 2H)
OCH <sub>3</sub>	4,11 (s, 3H)	4,10 (s, 3H)
N(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,35 (s, 18H)	

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de **13** y **14** en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N se detallan en la tabla 17. Las señales aromáticas de los dos compuestos presentan unos desplazamientos similares a los del derivado homoléptico **10**. En cambio, la señal debida al grupo metóxido se encuentra a campos menores en los complejos heterolépticos **13** y **14**, comparados con el que presenta en **10**, apareciendo a 4,11 y 4,10 ppm en los primeros y a 3,04 ppm en **10**. En los compuestos **13** y **14** sólo hay un ligando azonaftoxo unido al centro metálico y por ello la densidad electrónica que posee el centro metálico en ambos compuestos es menor que en el derivado homoléptico **10**. Para compensarlo, la interacción entre el centro metálico y el grupo metóxido es más intensa y, como consecuencia, los protones de dicho grupo poseen menos densidad electrónica, lo que se refleja en el mayor desplazamiento en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H. El compuesto **13** presenta una señal característica a 0,35 ppm debida a los protones del grupo bis(trimetilsilil)amido, que aparece como un singlete que integra para 18 protones confirmando la formación del compuesto heteroléptico. El equilibrio representado en el esquema 16 se desplaza hacia la formación de **10** con el tiempo. Como consecuencia, no se han podido llevar a cabo los espectros de RMN-<sup>13</sup>C o <sup>15</sup>N de los compuestos **13** y **14**, debido a los largos tiempos de adquisición que requieren este tipo de experimentos.

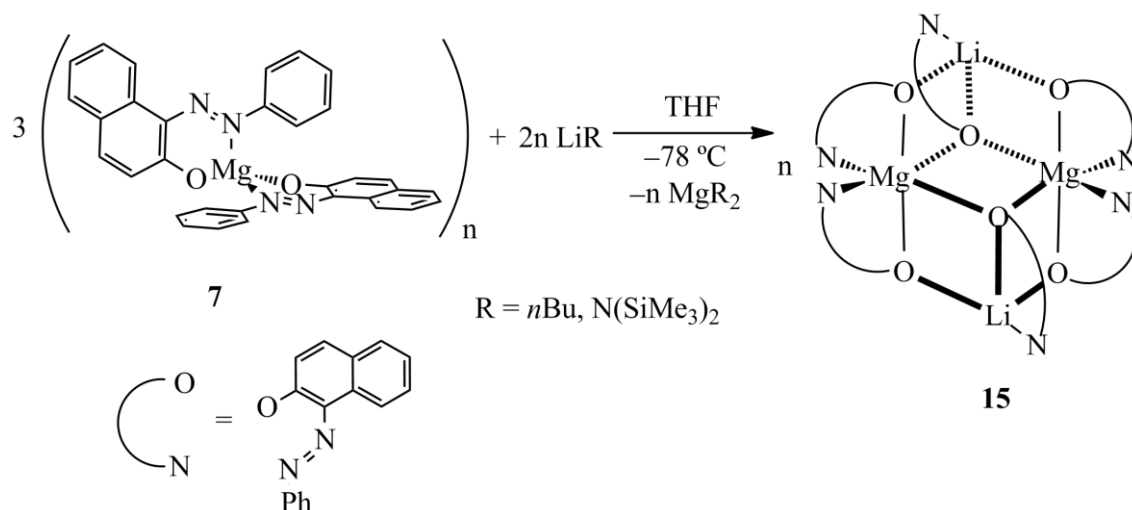
## 2.6 Estudio de compuestos heterometálicos

### 2.6.1 Síntesis y caracterización espectroscópica del compuesto heterobimetálico Li-Mg $[\text{Li}_2\text{Mg}_2\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_5)\}_6]$ (15).

Como se ha descrito a lo largo del capítulo, se han preparado y caracterizado con éxito los compuestos homometálicos de metales alcalinos **1-6** y alcalinotérreos **7-12**, así como los heterolépticos **13** y **14**. Debido al creciente interés que han despertado los compuestos heterobimetálicos de metales alcalinos y alcalinotérreos nos propusimos preparar este tipo de compuestos empleando los ligandos tipo fenilazonaftoxo utilizados en los derivados homometálicos.

Como se indica en el capítulo 1, se pueden encontrar en la bibliografía varios métodos de síntesis de compuestos heterobimetálicos. En nuestro caso, al hacer reaccionar el derivado monometálico de magnesio con el precursor de litio adecuado se puede conseguir la preparación del derivado heterobimetálico apropiado. El procedimiento empleado ha sido utilizado previamente para preparar otros compuestos de magnesio y litio.<sup>45</sup>

De esta forma, cuando se hacen reaccionar tres equivalentes del compuesto **7** con dos equivalentes de bis(trimetilsilil)amida de litio o *n*-butillitio en THF y a baja temperatura ( $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se obtiene el compuesto heterobimetálico  $[\text{Li}_2\text{Mg}_2\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_5)\}_6]$  (**15**). En esta reacción también se forma bis(trimetilsilil)amida de magnesio o di-*n*-butilmagnesio, dependiendo del reactivo de partida de litio empleado (Esquema 17).



**Esquema 17:** síntesis de **15** a partir de **7**.

Desafortunadamente, cuando la reacción que se ilustra en el esquema 17 se repite variando el ligando fenilazonaftoxo por el precursor que presenta un grupo metóxido, el metal alcalino o el metal alcalinotérreo sólo se obtienen mezclas en las que en ningún caso se puede aislar un compuesto puro.

El compuesto **15** se obtiene con rendimientos moderados (33%) como un sólido naranja tras cristalizarlo en tolueno a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . El derivado de litio y magnesio **15** es insoluble en disolventes alifáticos como *n*-hexano, parcialmente soluble en disolventes aromáticos o halogenados y muy soluble en THF. Al igual que en los otros derivados de metales alcalinos **1-6**, la incorporación de litio a la estructura modifica el color del compuesto, pues varía del rojo encontrado en el compuesto **7** al naranja de **15**. Los otros compuestos de litio preparados con los ligandos azonaftoxo (compuestos **1** y **4**) también presentan color naranja.

El compuesto **15** ha sido caracterizado por las técnicas habituales, análisis elemental y RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^7\text{Li}$ , además de por difracción de rayos X de monocristal. Las señales más características del espectro de RMN- $^1\text{H}$  y  $^7\text{Li}$  de **15** se muestran en la tabla 18.

**Tabla 18:** desplazamiento de RMN- $^1\text{H}$  y  $^7\text{Li}$  del compuesto **15** ( $\text{CDCl}_3$ ).

Asignación	Desplazamiento
$\text{Li}(\mu^3, \kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_5\text{))})$	9,06 (m, 2H)
	7,75 (m, 4H)
	7,49 (m, 2H)
	7,21 (m, 4H)
	6,97 (d, 2H)
	6,32 (m, 4H)
	5,93 (m, 4H)
$\text{Mg}(\mu^2, \kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_5\text{))}_2)$	8,05 (m, 4H)
	7,75 (m, 6H)
	7,57 (m, 4H)
	7,44 (m, 4H)
	7,38 (m, 4H)
	7,21 (m, 10H)
	6,81 (m, 4H)
	6,47 (m, 8H)
$^7\text{Li}$	2,11

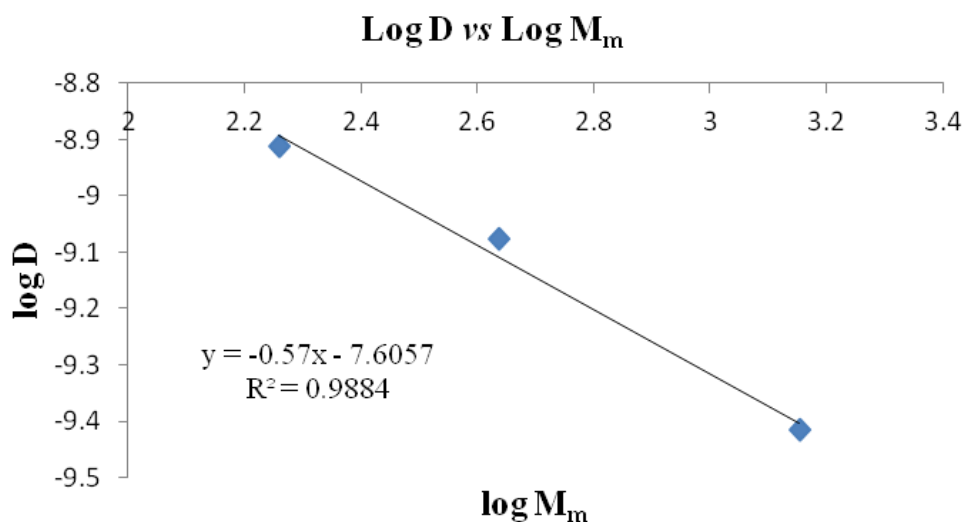
La presencia de dos juegos de señales aromáticas distintas, con una intensidad relativa 1:2, se debe a los dos modos distintos de coordinación en los que el ligando se une a los centros metálicos ( $\mu^2$  y  $\mu^3$ ). Las señales más características del sistema son las que se encuentran a desplazamientos mayores. A 9,06 ppm aparece un doblete que integra para dos protones, señal debida a los ligandos fenilazonaftoxo unidos de forma quelato a los átomos de litio. A 8,05 ppm aparece otro doblete que integra para cuatro protones correspondiente a los ligandos fenilazonaftoxo unidos a los centros metálicos de magnesio. Al igual que en los compuestos monometálicos **1** y **7**, las señales aromáticas de los ligandos fenilazonaftoxo unidos a litio aparecen a campos menores que en los unidos a magnesio (comparar Tablas 1 y 9 vs 18). Las señales de los protones del grupo fenilo en posición relativa 2,6 al grupo *azo* aparecen al mismo desplazamiento para los dos tipos de ligando observándose a 7,75 ppm. El compuesto **15** también presenta dos señales a campos más altos

que los encontrados en los compuestos **1** y **7**. En concreto, se observan dos señales a 6,32 y 5,93 ppm, que se atribuyen a los ligandos fenilazonaftoxo unidos a los átomos de litio de forma quelato y que aparecen a desplazamientos especialmente bajos debido a la influencia de la nube  $\pi$  de los ligandos fenilazonaftoxo unidos a magnesio. El mismo comportamiento se ha observado en los grupos metoxo de los compuestos de metales alcalinos **4-6**, como se ha detallado con anterioridad.

En el espectro de RMN- $^7\text{Li}$  la señal de  $^7\text{Li}$  de **15** aparece a 2,11 ppm en  $\text{CDCl}_3$  y a 2,58 ppm en  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Solamente se observa una señal en cada uno de los disolventes indicados, puesto que ambos átomos de litio son equivalentes, al igual que se ha observado en el espectro de protón con los ligandos fenilazonaftoxo unidos al átomo de litio. Los valores de desplazamientos son menores que los 3,02 ppm encontrados en el compuesto **1**, lo que se debe a la mayor densidad electrónica existente en el átomo de litio en **15** respecto de **1**, dado que en el compuesto **15** el centro metálico está unido a un mayor número de átomos de oxígeno provenientes de los ligandos fenilazonaftoxo. Al igual que en el compuesto **1**, el valor de desplazamiento es mayor que los encontrados en la bibliografía para otros complejos ariloxo de litio.<sup>12g,14,15c,27</sup> Debido a que **15** es poco soluble en  $\text{CDCl}_3$  o  $\text{C}_6\text{D}_6$  todos los intentos de obtener el desplazamiento de  $^{15}\text{N}$  mediante experimentos de HMBC  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  resultaron infructuosos.

El comportamiento en disolución de **15** se ha estudiado mediante experimentos de difusión DOSY- $^1\text{H}$ , empleándose para ello el método de patrones internos y se ha llevado a cabo en condiciones similares a las descritas para el derivado de magnesio **7**. Como disolvente se elige  $\text{C}_6\text{D}_6$  y la temperatura se mantiene constante a 25 °C. Los patrones empleados son 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno (TPhN), N-bencilidenanilina ( $\text{PhC}=\text{NPh}$ ), y un dendrímero tipo carbosilano (DEN) (ver capítulo 6). Los valores de difusión y peso molecular obtenidos se resumen en la tabla 19. Tras obtener estos valores se representa gráficamente  $\text{Log } D$  vs  $\text{Log } M_m$  (Figura 24) y tras interpolar el valor de difusión obtenido para el compuestos **15** en la recta de calibrado el valor de peso molecular resultante es de 1528,15  $\text{g mol}^{-1}$ . Al comparar dicho valor con el calculado teniendo en cuenta la estructura representada en el esquema 17 (1544,52  $\text{g mol}^{-1}$ ) que coincide con la presentada en el estudio de difracción de rayos X se llega a la

conclusión que el error es pequeño (1,06%) y se puede considerar que la estructura observada en estado sólido se mantiene en disolución de benceno.



**Figura 24:** log D vs Log Mm.

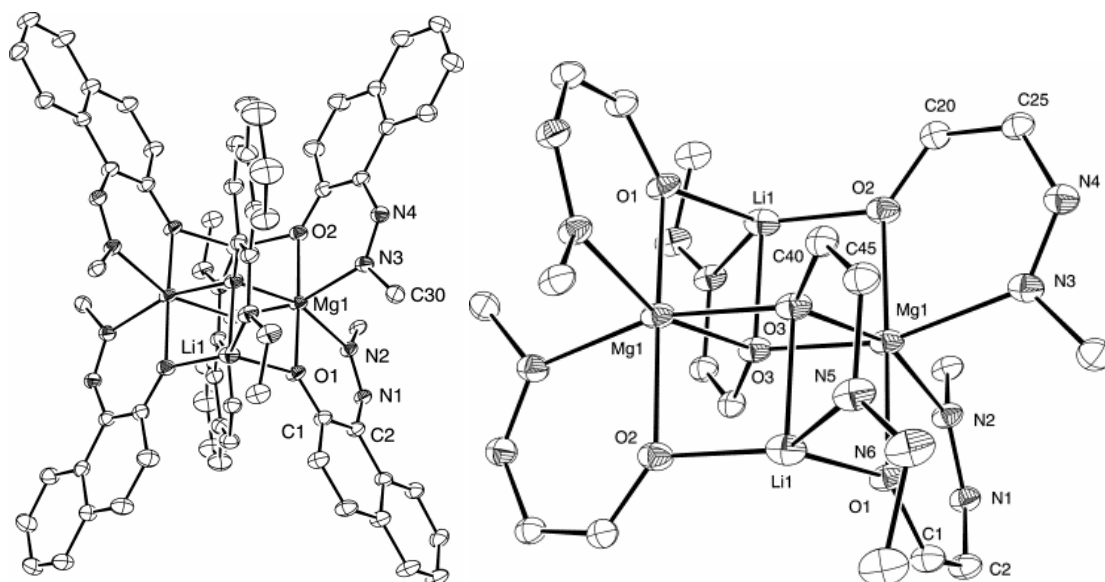
**Tabla 19:** valores de M<sub>m</sub>, Log M<sub>m</sub>, D y Log D de los patrones y **15**.

Compuesto	M <sub>m</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	Log M <sub>m</sub>	10 <sup>10</sup> D(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Log D
PhC=NPh	181,11	2,258	12,3	-8,911
TPhN	432,53	2,636	8,39	-9,076
DEN	1424,23	3,153	3,83	-9,417
<b>15</b>	659,31	2,819	3,80	-9,420

### 2.6.2 Caracterización estructural en estado sólido de **15**.

La estructura en estado sólido de **15** se ha podido determinar mediante difracción de rayos X de monocristal. Las muestras válidas para esta técnica se han obtenido tanto en disolución de benceno como de cloroformo. En ambos casos el compuesto presenta la misma estructura y cristaliza en forma de prismas rojos en un grupo espacial P<sub>1</sub>. El diagrama ORTEP del compuesto **15** se muestra en la figura 25 y las distancias y

ángulos de enlace más representativos de la estructura en estado sólido de **15** se resumen en la tabla 20.



**Figura 25:** diagrama ORTEP de **15**.

La estructura de **15** se puede definir como dos cubos truncados que comparten uno de los lados. Dicho lado estaría formado por un metalaciclo de dos átomos de magnesio y dos átomos de oxígeno puente. La estructura observada se ha encontrado en otros compuestos heterobimetálicos de metales alcalinos y alcalinotérreos.<sup>46</sup> En el núcleo central  $\text{Mg}_2(\mu\text{-O})_2$  cada uno de los lados forma parte de otros cuatro metalaciclos  $\text{Li}(\mu\text{-O})_2\text{Mg}$ , que forman los dos cubos truncados. Alrededor de los dos átomos de magnesio hay una geometría octaédrica distorsionada, con dos ligandos fenilazonaftoxo unidos de forma quelato al átomo de magnesio. Los centros de magnesio se enlazan, como en los casos anteriores, al átomo de nitrógeno del grupo *azo* que está unido al grupo fenilo. De esta forma los átomos de magnesio participan en otros cuatro metalaciclos de seis eslabones. Sin embargo, alrededor de los átomos de litio existe una inusual geometría piramidal de base triangular, coordinándose a cada uno de ellos un ligando fenilazonaftoxo de forma quelato. Al contrario que en el resto de los compuestos descritos a lo largo del capítulo, los átomos de litio se unen al átomo de nitrógeno del grupo *azo* unido al anillo naftoxo y de esta forma los átomos de litio forman parte de otro ciclo de cinco eslabones.



**Tabla 20:** distancias y ángulos de enlace más representativos de **15**.

Parámetro	Distancia (Å)	Parámetro	Ángulos (°)
Mg(1)–O(1)	2,014(2)	O(1)–Mg(1)–O(2)	176,46(11)
Mg(1)–O(2)	2,023(2)	O(1)–Mg(1)–O(3)#1	83,37(9)
Mg(1)–O(3)#1	2,111(2)	O(2)–Mg(1)–O(3)#1	93,27(9)
Mg(1)–O(3)	2,120(3)	O(1)–Mg(1)–O(3)	97,88(10)
Mg(1)–N(2)	2,207(3)	O(2)–Mg(1)–O(3)	82,57(10)
Mg(1)–N(3)	2,219(3)	O(3)#1–Mg(1)–O(3)	79,63(10)
Mg(1)#1–O(3)	2,111(2)	O(1)–Mg(1)–N(2)	82,55(10)
Li(1)–O(2)#1	1,927(7)	O(2)–Mg(1)–N(2)	100,97(10)
Li(1)–O(1)	1,933(6)	O(1)–Mg(1)–N(3)	97,15(11)
Li(1)–O(3)#1	1,940(6)	O(2)–Mg(1)–N(3)	82,03(11)
Li(1)–N(5)	2,096(7)	N(2)–Mg(1)–N(3)	97,90(11)
Li(1)#1–O(2)	1,927(7)	O(2)#1–Li(1)–O(1)	111,3(3)
Li(1)#1–O(3)	1,940(6)	O(2)#1–Li(1)–O(3)#1	90,0(3)
		O(1)–Li(1)–O(3)#1	90,2(2)
		O(2)#1–Li(1)–N5	137,1(3)
		O(1)–Li(1)–N5	110,8(3)
		O(3)#1–Li(1)–N5	81,8(2)

Existen dos tipos de distancias Mg–O en la estructura, por una parte están las distancias dentro del núcleo central  $\text{Mg}_2(\mu\text{-O})_2$  (2,111(2), 2,120(3) y 2,120(3) Å), que son mayores que las correspondientes distancias Mg–O fuera de dicho núcleo central (2,014(2) y 2,023(2) Å). La diferencia observada se puede atribuir a que en las primeras la densidad electrónica del átomo de oxígeno está compartida entre tres átomos (dos de magnesio y uno de litio), mientras que en las segundas los átomos de oxígeno son puente a dos átomos (magnesio y litio). Por tanto, cabría esperar que la interacción Mg–O sea más intensa en el segundo caso que en el primero. Si se comparan las distancias con las de los compuestos homometálicos de magnesio descritos con anterioridad (**7·2THF** y **10**, Tablas 11 y 15) se observa que en estos últimos el valor de las distancias Mg–O<sub>naftoxo</sub> es menor que en el compuesto heterobimetálico **15**. La explicación de este fenómeno es muy similar a la del caso anterior. Como en **15** los átomos de oxígeno

son puente a dos o tres centros metálicos, la interacción es más débil que en los compuestos homometálicos y por ello las distancias Mg–O son mayores. Las distancias, a su vez, son algo mayores que las encontradas en otros compuestos heterobimetálicos de magnesio y litio presentes en la bibliografía.<sup>45,47</sup> Las distancias Mg–N son 2,207(3) y 2,219(3) Å, encontrándose en el mismo orden que en el compuesto monometálico **7·2THF** (comparar Tablas 20 y 11). Las distancias Li–O están en el orden 1,927(7)-1,940(6) Å, siendo sensiblemente mayores que las encontradas en el compuesto **(1·THF)<sub>2</sub>** (1,8779(3) Å, ver Tabla 4). Sin embargo, el valor de las distancias es cercano a los encontrados en otros compuestos heterobimetálicos de magnesio y litio que se pueden encontrar la bibliografía.<sup>4c,42</sup> Las distancias Li–N son 2,096(7) Å, ligeramente mayores que las encontradas en el compuesto homometálico **(1·THF)<sub>2</sub>** (2,0134(3) Å, Tabla 4).

Como se ha comentado con anterioridad, alrededor de los átomos de magnesio existe una geometría octaédrica distorsionada. El ángulo de enlace entre los oxígenos que se encuentran en las posiciones axiales es 176,46(11)°. El valor de ángulo es menor que los 180° que debería tener si la geometría fuese octaédrica perfecta. Los ángulos O–Mg–O dentro del núcleo central Mg<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub> son 79,63(10)°, cuyo valor es considerablemente menor que los 90° teóricos y puede ser explicado por la rigidez estructural que presenta el compuesto. Los centros metálicos de magnesio se unen a dos ligandos fenilazonaftoxo de forma quelato, presentando una disposición distinta en **15** que en **7·2THF**. En el compuesto homometálico los ligandos fenilazonaftoxo se sitúan en las posiciones ecuatoriales. Sin embargo, en **15**, cada ligando fenilazonaftoxo ocupa una posición axial y una ecuatorial situándose en disposición relativa *anti*. Como consecuencia de esta ordenación, hay dos tipos de ángulo O<sub>axial</sub>–Mg–N, dependiendo de si los átomos de oxígeno y nitrógeno forman parte o no del mismo metalaciclo. El valor de los ángulos N–Mg–N es 97,90(11)°, cercano a los 90° que debería tener considerando una geometría octaédrica perfecta. Los átomos de litio son tetracoordinados, con una inusual geometría piramidal de base triangular. La geometría alrededor del átomo de litio se comprueba por los valores de ángulo entre el átomo de oxígeno apical y los átomos basales. Los ángulos O<sub>apical</sub>–Li–O<sub>basal</sub> son 90,0(3) y 90,2(2)°, mientras que el

ángulo  $O_{\text{apical}}\text{--Li--}N_{\text{basal}}$  tiene un valor de  $81,8(2)^{\circ}$ . Este último es menor que los otros dos debido a que los tres átomos forman parte de un metalaciclo de cinco eslabones. Los ángulos dentro de la base del triángulo son  $111,3(3)$ ,  $137,1(3)$  y  $110,8(3)^{\circ}$  y la suma de los tres ángulos es  $359,2^{\circ}$ . Dado que la suma de los ángulos es muy cercana a los  $360^{\circ}$  se puede concluir que los cuatro átomos (dos de oxígeno, uno de nitrógeno y el átomo de litio) se encuentran en el mismo plano, formando parte de la base de la pirámide.

## 2.7 Bibliografía

- (1) (a) Katsuki, T. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 189-214. (b) Jacobsen, E. N. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421-431. (c) Darensbourg, D. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388-2410. (d) Madhavan, N.; Jones, C. W.; Weck, M. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1153-1165. (e) Matsugi, T.; Fujita, T. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1264-1277. (f) Kleij, A. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 193-205.
- (2) (a) Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Zhen, H. H.; Huffman, J. C. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5051-5054. (b) Darensbourg, D. J.; Choi, W.; Karroonnirun, O.; Bhuvanesh, N. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3493-3502. (c) Chen, H.-Y.; Tang, H.-Y.; Lin, C.-C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3745-3752. (d) Wang, L.; Ma, H. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6535-6537. (e) Hung, W.-C.; Lin, C.-C. *Inorg. Chem.* **2008**, *48*, 728-734. (f) Lu, W.-Y.; Hsiao, M.-W.; Hsu, S. C. N.; Peng, W.-T.; Chang, Y.-J.; Tsou, Y.-C.; Wu, T.-Y.; Lai, Y.-C.; Chen, Y.; Chen, H.-Y. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3659-3667.
- (3) Zollinger, H. *Color Chemistry*; Wiley-VCH, 2003.
- (4) (a) Keresztes, I.; Williard, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10228-10229. (b) Li, D. Y.; Sun, C. Z.; Williard, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11726-11736. (c) Li, D. Y.; Kagan, G.; Hopson, R.; Williard, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5627-5634. (d) Li, D. Y.; Keresztes, I.; Hopson, R.; Williard, P. G. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 270-280. (e) Kagan, G.; Li, W. B.; Hopson, R.; Williard, P. G. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 520-523.
- (5) (a) Buch, F.; Harder, S. Z. *Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2008**, *63*, 169-177. (b) Wixey, J. S.; Ward, B. D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5449-5451. (c) Nixon, T. D.; Ward, B. D. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11790-11792. (d) Horrillo-Martínez, P.; Hultsch, K. C. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2054-2056. (e) Neal, S. R.; Ellern, A.; Sadow, A. D. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 228-234. (f) Zhang, X. M.; Emge, T. J.; Hultsch, K. C. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, *51*, 394-398.
- (6) (a) Burkey, D. J.; Hanusa, T. P. *Organometallics* **1996**, *15*, 4971-4976. (b) Harvey, M. J.; Hanusa, T. P. *Organometallics* **2000**, *19*, 1556-1566. (c) Harvey, M. J.; Hanusa, T. P.; Pink, M. *Chem. Commun.* **2000**, 489-490. (d) Hanusa, T. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 2559-2571. (e) Chisholm, M. H.; Gallucci, J.; Phomphrai, K. *Chem. Commun.* **2003**, 48-49. (f) Avent, A. G.; Crimmin, M. R.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B. *Dalton Trans.* **2005**, 278-284. (g) Ruspice, C.; Harder, S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10426-10433. (h) Ruspice, C.; Moss, J. R.; Schurmann, M.; Harder, S. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 2121-2126.
- (7) (a) Burkey, D. J.; Alexander, E. K.; Hanusa, T. P. *Organometallics* **1994**, *13*, 2773-2786. (b) Harvey, M. J.; Quisenberry, K. T.; Hanusa, T. P.; Young, V. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3383-3390. (c) Gartner, M.;

- Gorls, H.; Westerhausen, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 1077-1083. (d) Fischer, R.; Langer, J.; Kriech, S.; Gorls, H.; Westerhausen, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 1359-1365. (e) Michel, O.; Dietrich, H. M.; Litlabo, R.; Tornroos, K. W.; Maichle-Mossmer, C.; Anwander, R. *Organometallics* **2012**, *31*, 3119-3127.
- (8) (a) Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Yaman, G.; Young, T. *Chem. Commun.* **2009**, 1828-1830. (b) Kuzdrowska, M.; Annunziata, L.; Marks, S.; Schmid, M.; Jaffredo, C. G.; Roesky, P. W.; Guillaume, S. M.; Maron, L. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9352-9360.
- (9) Sarazin, Y.; Poirier, V.; Roisnel, T.; Carpentier, J. F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3423-3428.
- (10) (a) Boudet, N.; Lachs, J. R.; Knochel, P. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5525-5528. (b) Haag, B.; Mosrin, M.; Ila, H.; Malakhov, V.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9794-9824. (c) Kitagawa, K.; Inoue, A.; Shinokubo, H.; Oshima, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2481-2483. (d) Knochel, P.; Dohle, W.; Gommermann, N.; Kneisel, F. F.; Kopp, F.; Korn, T.; Sapountzis, I.; Vu, V. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4302-4320. (e) Krasovskiy, A.; Krasovskaya, V.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958-2961. (f) Mosrin, M.; Knochel, P. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1468-1477.
- (11) (a) Gounarides, J. S.; Chen, A. D.; Shapiro, M. J. *J. Chromatogr. B* **1999**, *725*, 79-90. (b) Martínez-Viviente, E.; Pregosin, P. S.; Vial, L.; Herse, C.; Lacour, J. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2912-2918. (c) Cohen, Y.; Avram, L.; Frish, L. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2005**, *44*, 520-554. (d) Allouche, L.; Marquis, A.; Lehn, J. M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7520-7525. (e) Bohme, U.; Scheler, U. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 2254-2257. (f) Caldarelli, S. *Magn. Reson. Chem.* **2007**, *45*, S48-S55. (g) Novoa-Carballal, R.; Fernández-Megía, E.; Jiménez, C.; Riguera, R. *Nat. Prod. Rep.* **2011**, *28*, 78-98. (h) Li, W. B.; Chung, H. Y.; Daeffler, C.; Johnson, J. A.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9595-9603.
- (12) (a) Williams, C. K.; Breyfogle, L. E.; Choi, S. K.; Nam, W.; Young, V. G.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11350-11359. (b) Zuccaccia, D.; Macchioni, A. *Organometallics* **2005**, *24*, 3476-3486. (c) Macchioni, A.; Ciancaleoni, G.; Zuccaccia, C.; Zuccaccia, D. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 479-489. (d) Liu, B.; Roisnel, T.; Guegan, J. P.; Carpentier, J. F.; Sarazin, Y. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6289-6301. (e) Aluthge, D. C.; Patrick, B. O.; Mehrkhodavandi, P. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4295-4297. (f) Pilone, A.; Lamberti, M.; Mazzeo, M.; Milione, S.; Pellicchia, C. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13036-13047. (g) Rosca, S. C.; Rosca, D. A.; Dorcet, V.; Kozak, C. M.; Kerton, F. M.; Carpentier, J. F.; Sarazin, Y. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9361-9375.
- (13) Muñoz, M.T.; Urbaneja, C.; Temprado, M.; Mosquera, M. E. G.; Cuenca, T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11757-11759.

- (14) (a) Armstrong, D. R.; García-Álvarez, P.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; Parkinson, J. A. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 3185-3188. (b) Baillie, S. E.; Clegg, W.; García-Álvarez, P.; Hevia, E.; Kennedy, A. R.; Klett, J.; Russo, L. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 388-390. (c) Baillie, S. E.; Clegg, W.; García-Álvarez, P.; Hevia, E.; Kennedy, A. R.; Klett, J.; Russo, L. *Organometallics* **2012**, *31*, 5131-5142.
- (15) (a) Wang, C. M.; Friedrich, S.; Younkin, T. R.; Li, R. T.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A.; Day, M. W. *Organometallics* **1998**, *17*, 3149-3151. (b) Yoshida, Y.; Matsui, S.; Takagi, Y.; Mitani, M.; Nitabaru, M.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Fujita, T. *Chem. Lett.* **2000**, 1270-1271. (c) Younkin, T. R.; Conner, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S. K.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A. *Science* **2000**, *287*, 460-462. (d) Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 477-493. (e) Makio, H.; Terao, H.; Iwashita, A.; Fujita, T. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2363-2449.
- (16) (a) Radano, C. P.; Baker, G. L.; Smith, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1552-1553. (b) Ovitt, T. M.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1316-1326. (c) Zhong, Z. Y.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2002**, *41*, 4510-4513. (d) Hormnirun, P.; Marshall, E. L.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2688-2689. (e) Nomura, N.; Ishii, R.; Yamamoto, Y.; Kondo, T. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4433-4451. (f) Hung, W.-C.; Lin, C.-C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 728-734.
- (17) MacRae, R. O.; Pask, C. M.; Burdsall, L. K.; Blackburn, R. S.; Rayner, C. M.; McGowan, P. C. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *50*, 291-294.
- (18) Schroder, D. L.; Keim, W.; Zuideveld, M. A.; Mecking, S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6071-6073.
- (19) Tanaka, R.; Viehmann, P.; Hecht, S. *Organometallics* **2012**, *31*, 4216-4220.
- (20) Das, S.; Hung, C. H.; Goswami, S. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5153-5157.
- (21) Kochem, A.; Orio, M.; Philouze, C.; Jamet, H.; d'Hardemare, A. D.; Thomas, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 45-48.
- (22) Piesik, D. F. J.; Stadler, R.; Range, S.; Harder, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3569-3576.
- (23) *Química Orgánica*; Wade, L. G., Ed.; Pearson, 2004.
- (24) Egawa, Y.; Gotoh, R.; Niina, S.; Anzal, J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 3789-3792.
- (25) (a) Alder, M. J.; Cross, W. I.; Flower, K. R.; Pritchard, R. G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2563-2573. (b) Alarcon, S. H.; Olivieri, A. C.; Sanz, D.; Claramunt, R. M.; Elguero, J. *J. Mol. Struct.* **2004**, *705*, 1-9. (c) Ferreira, G. R.; Garcia, H. C.; Couri, M. R. C.; Dos Santos, H. F.; de Oliveira, L. F. C. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 642-649.

- (26) Heitz, S.; Epping, J. D.; Aksu, Y.; Driess, M. *Chem. Mat.* **2010**, *22*, 4563-4571.
- (27) (a) Svobodova, M.; Barta, J.; Simunek, P.; Bertolasi, V.; Machacek, V. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 63-71. (b) Egawa, Y.; Tanaka, Y.; Gotoh, R.; Niina, S.; Kojima, Y.; Shimomura, N.; Nakagawa, H.; Seki, T.; Anzai, J. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1188-1189.
- (28) Huang, C. A.; Ho, C. L.; Chen, C. T. *Dalton Trans.* **2008**, 3502-3510.
- (29) Ikpo, N.; Hoffmann, C.; Dawe, L. N.; Kerton, F. M. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6651-6660.
- (30) (a) Strauch, J.; Warren, T. H.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Saarenketo, P. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*, 810-821. (b) Deacon, G. B.; Feng, T. C.; Hockless, D. C. R.; Junk, P. C.; Skelton, B. W.; Smith, M. K.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1364-1369. (c) Lu, W. Y.; Hsiao, M. W.; Hsu, S. C. N.; Peng, W. T.; Chang, Y. J.; Tsou, Y. C.; Wu, T. Y.; Lai, Y. C.; Chen, Y.; Chen, H. Y. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3659-3667.
- (31) (a) Binda, P. I.; Delbridge, E. E.; Dugah, D. T.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 325-334. (b) Judmaier, M. E.; Wallner, A.; Stipicic, G. N.; Kirchner, K.; Baumgartner, J.; Belaj, F.; Mosch-Zanetti, N. C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10211-10221. (c) Pan, X. B.; Liu, A.; Yang, X. Z.; Wu, J. C.; Tang, N. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 376-379. (d) Huang, Y.; Wang, W.; Lin, C. C.; Blake, M. P.; Clark, L.; Schwarz, A. D.; Mountford, P. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9313-9324.
- (32) Pan, X. B.; Yang, X. Z.; Chen, L. H.; Wu, J. C.; Tang, N. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 919-923.
- (33) Albrecht, M.; Janser, I.; Runsink, J.; Raabe, G.; Weis, P.; Fröhlich, R. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, *43*, 6662-6666.
- (34) Sebastián, A. *Tesis doctoral*, **2004**, Universidad de Alcalá.
- (35) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- (36) Song, X. L.; Wang, Z.; Zhao, J.; Hor, T. S. A. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4992-4994.
- (37) (a) Chang, Y.-N.; Liang, L.-C. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 136-142. (b) Clegg, W.; Davidson, M. G.; Graham, D. V.; Griffen, G.; Jones, M. D.; Kennedy, A. R.; O'Hara, C. T.; Russo, L.; Thomson, C. M. *Dalton Trans.* **2008**, 1295-1301. (c) Dean, R. K.; Reckling, A. M.; Chen, H.; Dawe, L. N.; Schneider, C. M.; Kozak, C. M. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3504-3520.
- (38) (a) Xu, X.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3743-3751. (b) Zhang, J.; Wang, C.; Lu, M.; Yao, Y.-M.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Polyhedron* **2011**, *30*, 1876-1883.
- (39) (a) Calvo, B.; Davidson, M. G.; García-Vivó, D. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3589-3595. (b) Chen, H. Y.; Zhang, J.; Lin, C. C.; Reibenspies, J. H.; Miller, S. A. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1038-1040. (c) Huang, Y.; Tsai, Y. H.;

- Hung, W. C.; Lin, C. S.; Wang, W.; Huang, J. H.; Dutta, S.; Lin, C. C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9416-9425.
- (40) Quinque, G. T.; Oliver, A. G.; Rood, J. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3321-3326.
- (41) Hung, W. C.; Lin, C. C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 728-734.
- (42) Zhang, X. M.; Emge, T. J.; Hultzs, K. C. *Organometallics* **2010**, *29*, 5871-5877.
- (43) (a) Poirier, V.; Roisnel, T.; Carpentier, J. F.; Sarazin, Y. *Dalton Trans.* **2009**, 9820-9827. (b) Chuang, H. J.; Weng, S. F.; Chang, C. C.; Lin, C. C.; Chen, H. Y. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9601-9607. (c) Ikpo, N.; Saunders, L. N.; Walsh, J. L.; Smith, J. M. B.; Dawe, L. N.; Kerton, F. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5347-5359. (d) Darensbourg, D. J.; Karroonnirun, O. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2360-2371. (e) Song, S. D.; Zhang, X. Y.; Ma, H. Y.; Yang, Y. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3266-3277.
- (44) Wojtaszak, J.; Mierzwicki, K.; Szafert, S.; Gulia, N.; Ejfler, J. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2424-2436.
- (45) Hsueh, M.-L.; Ko, B.-T.; Athar, T.; Lin, C.-C.; Wu, T.-M.; Hsu, S.-F. *Organometallics* **2006**, *25*, 4144-4149.
- (46) (a) He, X. Y.; Noll, B. C.; Beatty, A.; Mulvey, R. E.; Henderson, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7444-7445. (b) García-Álvarez, J.; Graham, D. V.; Hevia, E.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E. *Dalton Trans.* **2008**, 1481-1486. (c) Drewette, K. J.; Henderson, K. W.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; O'Hara, C. T.; Rowlings, R. B. *Chem. Commun.* **2002**, 1176-1177. (d) Gallagher, D. J.; Henderson, K. W.; Kennedy, A. R.; O'Hara, C. T.; Mulvey, R. E.; Rowlings, R. B. *Chem. Commun.* **2002**, 376-377. (e) Anson, C. E.; Kloppe, W.; Li, J. S.; Ponikiewski, L.; Rothenberger, A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2032-2038. (f) Baillie, S. E.; Hevia, E.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E. *Organometallics* **2007**, *26*, 204-209. (g) Maudez, W.; Meuwly, M.; Fromm, K. M. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8302-8316.
- (47) Wang, L.; Zhang, J. F.; Yao, L. H.; Tang, N.; Wu, J. C. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 859-862.



## **Capítulo 3:**

# **Síntesis y caracterización de complejos ciclopentadienilo doblemente funcionalizados.**



### 3.1 Introducción.

Uno de los objetivos del presente trabajo es lograr el diseño de ligandos quirales que puedan dar lugar a catalizadores con metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc que induzcan enantioselectividad en el proceso catalítico de hidroaminación. Debido a la experiencia de nuestro grupo de investigación en la síntesis de ligandos ciclopentadienilo (Cp) nos propusimos la preparación de un ligando Cp, con dos sustituyentes hemilábiles distintos, que una vez incorporado al metal pueda dar lugar, debido a su naturaleza, a especies heterolépticas. Una vez se sintetizen y caractericen dichos complejos quirales se probarán en el proceso catalítico de hidroaminación.

A continuación se va a realizar una revisión de los métodos de funcionalización de anillos ciclopentadienilo y de las principales familias y estructuras de complejos de metales de transición y de metales del bloque s y cinc con ligandos ciclopentadienilo funcionalizados.

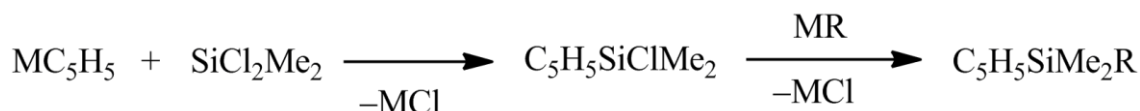
#### 3.1.1 Funcionalización de anillos ciclopentadienilo.

El anillo ciclopentadienilo constituye uno de los ligandos más versátiles utilizados en la Química Organometálica. Se conocen muchos complejos estabilizados por la coordinación de dicho ligando, siendo el grupo  $C_5H_5$  el más simple de ellos. Sin embargo, se conocen, asimismo, muchos ligandos sustituidos formados mediante la incorporación de funcionalidades a partir del sistema  $C_5H_5$ .<sup>1</sup> Nuestra intención en esta introducción es hacer una breve revisión de aquellos sistemas que presentan un grupo hemilábil como sustituyente en el anillo ciclopentadienilo y resumir qué tipo de complejos son más conocidos para los elementos de los grupos principales. Se habla de un ligando hemilábil cuando presenta, al menos, dos grupos con capacidad coordinativa de distinta naturaleza, en el que uno de ellos presenta un enlace fuerte con el centro metálico, mientras que el otro puede ser desplazado de la esfera de coordinación del metal con facilidad.<sup>2</sup>

En la bibliografía se puede encontrar varias rutas sintéticas para preparar los correspondientes precursores de los ligandos hemilábiles. El método más adecuado depende del grupo con el que se quiera funcionalizar y el tipo de puente que una dicho grupo al anillo.

### 3.1.1.1 *Ligandos con puentes sililo.*

Por un lado los puentes pueden tener un átomo de silicio, habitualmente en forma de un grupo dimetilsililo. La síntesis de este tipo de compuestos es sencilla, dado que se parte de precursores que poseen enlaces Si–Cl, cuya alta polaridad hace que la sustitución del átomo de cloro por un grupo de carácter nucleófilo (como aminas, amidas, alquilos o alcóxidos) ocurra en condiciones suaves. En la bibliografía se pueden encontrar dos estrategias sintéticas distintas. Ambas constan de dos pasos y como precursor del grupo sililo se utiliza diclorodimetilsilano. La diferencia entre ellas radica en el orden en que los precursores del anillo y del grupo hemilábil se hacen reaccionar. En el primer caso el precursor del anillo se hace reaccionar con  $\text{SiCl}_2\text{Me}_2$  para, posteriormente, sustituir el átomo de cloro remanente por el grupo dador mediante un ataque nucleófilo (Esquema 1). En el último paso pueden usarse amidas<sup>3</sup> o fosfidas,<sup>4</sup> aunque también puede emplearse una combinación de una amina primaria y trietilamina para capturar el cloruro de hidrógeno formado.<sup>5</sup>



**Esquema 1:** método de síntesis de anillos ciclopentadienilo funcionalizados con puentes sililo.

En el segundo método el orden en el que se hacen reaccionar los reactivos se invierte. Primero el grupo hemilábil se hace reaccionar con diclorodimetilsilano y, a continuación, se introduce el anillo deseado (Esquema 2).<sup>6</sup> Ambas estrategias son válidas para los compuestos en los que existe un grupo  $-\text{CH}_2-$  entre el átomo de silicio y el grupo con capacidad coordinativa.<sup>7</sup>



**Esquema 2:** método de síntesis de anillos ciclopentadienilo funcionalizados con puentes sililo.

### 3.1.1.2 *Ligandos con puentes alquilo.*

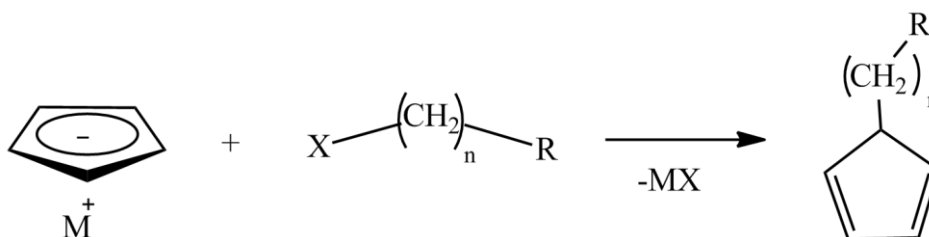
Para preparar los precursores de los ligandos con puentes alquilo pueden emplearse tres métodos distintos:

*A. Reacción entre la sal metálica del anillo y un derivado orgánico.*

*B. Reacción de apertura de anillo de un espirano.*

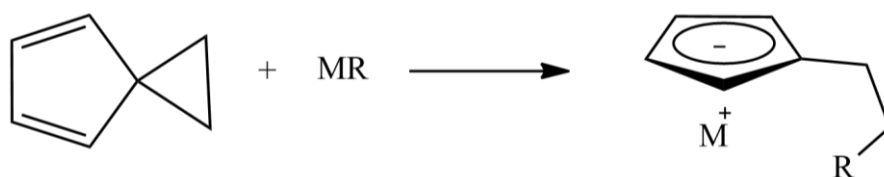
*C. Aromatización de un fulveno.*

**Método A:** *Reacción entre la sal metálica del anillo y un derivado orgánico.* Se parte de una molécula que contenga el grupo con capacidad coordinativa, unido mediante una cadena carbonada a un buen grupo saliente, como un haluro o tosilo.<sup>8</sup> Cuando se emplea una sal alcalina del anillo aromatizado se produce la sustitución nucleófila del grupo saliente por dicho anillo. Las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción dependen del grupo saliente y del carácter nucleófilo de la sal (Esquema 3).



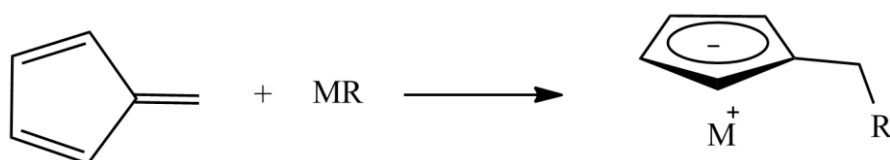
**Esquema 3:** reacción entre  $\text{MC}_5\text{H}_5$  y  $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{R}$ .

**Método B:** *Reacción de apertura de anillo de un espirano* (Esquema 4). La funcionalización se produce mediante una reacción de apertura de anillo de espiro[2.4]hepta-4,6-dieno por parte de la sal alcalina del grupo con el que se desea funcionalizar. Habitualmente, la sal es una fosfida,<sup>9</sup> aunque también pueden emplearse amidas.<sup>10</sup> La sal metálica del ligando se obtiene en un solo paso, lo que es interesante cuando se busca su funcionalización posterior, sin embargo, éste método está limitado a puentes de dos átomos de carbono.



**Esquema 4:** reacción entre espiro[2.4]hepta-4,6-dieno y una sal metálica.

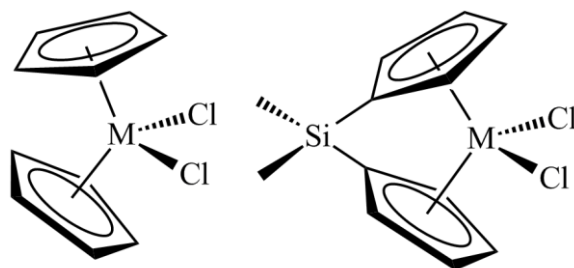
**Método C:** *Aromatización de un fulveno.* Se parte de un fulveno como precursor del anillo aromático y, por reacción con la sal metálica del grupo funcional elegido, se obtiene la sal alcalina del anillo ciclopentadienilo funcionalizado (Esquema 5). Se han descrito reacciones con amidas,<sup>4d,11</sup> fosfidas<sup>12</sup> o alquilos.<sup>13</sup>



**Esquema 5:** reacción entre un fulveno y una sal metálica.

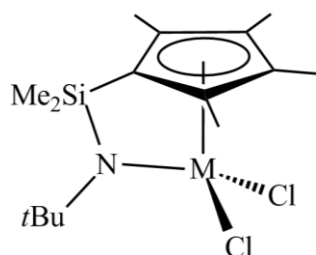
### 3.1.2 Complejos de metales de transición con ligandos ciclopentadienilo funcionalizados.

Desde el descubrimiento de los catalizadores tipo *metalloceno*<sup>14</sup> el estudio y la aplicación de catalizadores homogéneos en la síntesis de polímeros ha sufrido un incremento exponencial. Al contrario de lo que ocurre en los catalizadores heterogéneos que se venían utilizando hasta ese momento, para los catalizadores homogéneos se puede conocer con exactitud las características del centro activo en el que se lleva a cabo el crecimiento de la cadena polimérica. De esta manera, modificando las características químicas del catalizador, se pueden modificar las propiedades del polímero formado. Con este objetivo en mente se han introducido diversas modificaciones en los catalizadores. Una de las primeras fue unir ambos grupos ciclopentadienilo (Cp) mediante un puente dimetilsililo, dando lugar a los denominados *ansa*-metalloceno (Figura 1).<sup>15</sup>



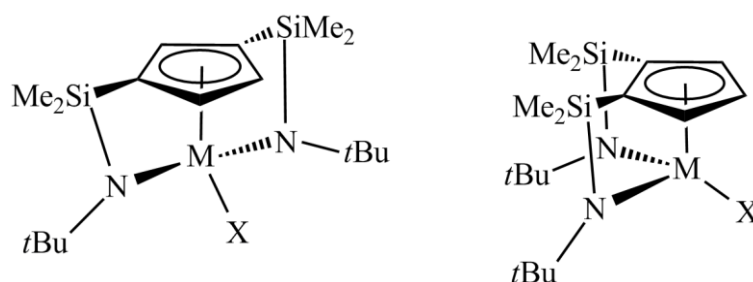
**Figura 1:** complejos metalloceno (izquierda) y *ansa*-metalloceno (derecha).

Otra de las modificaciones llevadas a cabo fue la sustitución de uno de los grupos ciclopentadienilo por un grupo alquilamido (Figura 2).<sup>5a-c</sup> Los compuestos de este tipo, denominados “compuestos de geometría forzada”, poseen una estructura más rígida y un sitio activo mucho más abierto. Gracias a ello, han resultado ser excelentes catalizadores, ya que, además de ser activos en la polimerización de olefinas, son capaces de promover la copolimerización de olefinas sencillas con otras de cadena larga, como 1-hexeno o 1-octeno.



**Figura 2:** complejos de geometría forzada.

Nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo una modificación posterior al introducir dos grupos alquilamido unidos al anillo ciclopentadienilo mediante dos puentes dimetilsililo (Figura 3).<sup>5d,16</sup> Los compuestos se han denominado como de doble geometría forzada, y son activos en polimerización de etileno y copolimerización de etileno y 1-hexeno. En este tipo de derivados se pueden encontrar dos isómeros estructurales distintos, consecuencia de la posición en la que se encuentran los dos grupos sililamido (1,3 o 1,2). La variedad estructural se produce como consecuencia de la silatropía de los grupos dimetilsililamino dentro de la molécula del precursor de ligando (Figura 3). El isómero 1,3 es el más estable, dado que se minimizan las repulsiones estéricas de los sustituyentes del anillo, aunque la proporción en la que se obtienen ambos compuestos depende de las condiciones experimentales en las que se lleva a cabo su reacción de síntesis.<sup>17</sup>

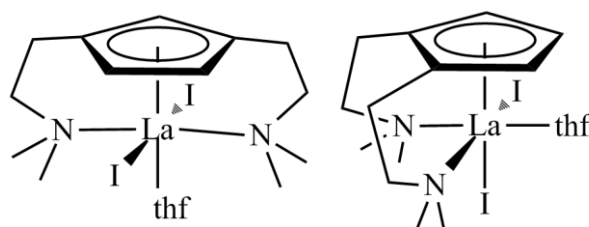


**Figura 3:** complejos de doble geometría forzada.

En la bibliografía pueden encontrarse compuestos en los que el anillo ciclopentadienilo puede funcionalizarse con uno o varios grupos hemilábiles neutros que poseen átomos N, P, O o S-dadores. La síntesis de este tipo de ligandos se ha resumido en varios artículos de revisión.<sup>18</sup> Cuando un anillo ciclopentadienilo se funcionaliza con dos grupos

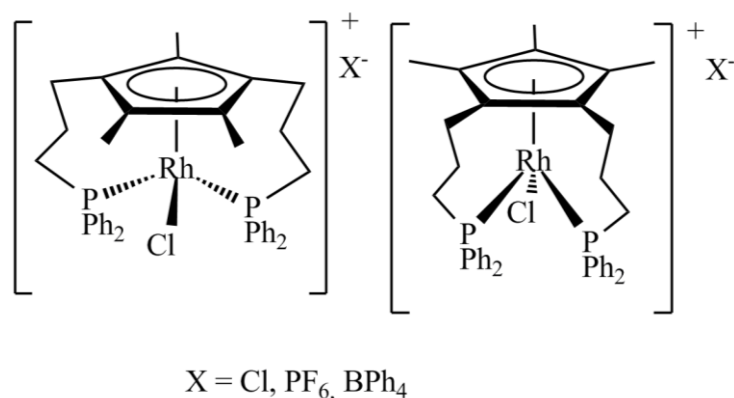


hemilábiles, el ligando pasa a ser monoaniónico y, potencialmente, tricoordinado. En el año 2000 se prepararon complejos de lantano e iterbio con un ligando ciclopentadienilo funcionalizado con dos grupos 2-dimetilaminoetilo,<sup>8d</sup> obteniéndose como una mezcla de los isómeros 1,3 y 1,2 (Figura 4).



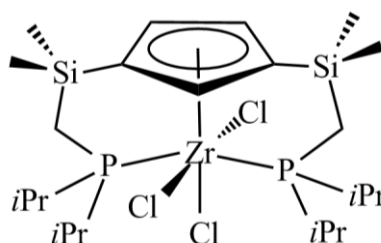
**Figura 4:** isómeros 1,3 y 1,2 de los complejos de lantano con ligandos ciclopentadienilo doblemente funcionalizados.

También se han podido preparar compuestos en los que los grupos hemilábiles son difenilfosfano,<sup>19</sup> sin embargo, el puente que une el anillo a los grupos dadores es propileno en vez de etileno y al igual que en el caso anterior, los compuestos se obtienen como una mezcla de isómeros 1,3 y 1,2 (Figura 5). Los complejos de rodio no se preparan por metalación del precursor del ligando, como es habitual en este tipo de compuestos, sino que se obtiene por activación C–H en dos grupos metilo del anillo  $C_5Me_5$ . La reacción de  $[ \{ Rh(\eta^5-C_5Me_5)Cl_2 \}_2 ]$  con difenilvinilfosfano en presencia de azobis(isobutironitrilo) (AIBN) conduce a la formación de los compuestos anteriores.



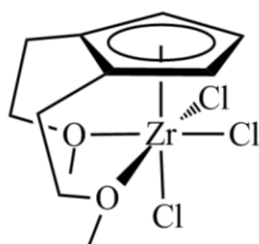
**Figura 5:** complejos catiónicos de rodio.

Fryzuk ha preparado compuestos de circonio con un ligando ciclopentadienilo funcionalizado con dos grupos “di(*isopropil*)fosfano”,<sup>7a,20</sup> en los que el anillo se une a los grupos dadores fosfano mediante un grupo dimetilmethylensililo (Figura 6). El ligando se prepara mediante reacción de tres equivalentes de la sal de litio  $\text{LiP}i\text{Pr}_2$  con el compuesto  $1,1\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ .<sup>7a</sup>



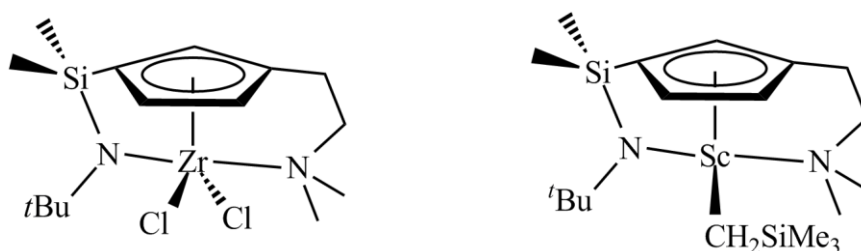
**Figura 6:** complejo de circonio unido a un ligando ciclopentadienilo funcionalizado con dos grupos diisopropilfosfano.

En la bibliografía también pueden encontrarse derivados en los que los grupos dadores contienen átomos O-dadores. De esta forma, se ha descrito la estructura en estado sólido de un compuesto de circonio con un ligando ciclopentadienilo funcionalizado con dos grupos 2-metoxietilo. Sin embargo, y al contrario de lo que ocurre en los compuestos anteriores, solamente se encuentra descrito el isómero 1,2 (Figura 7).<sup>21</sup>



**Figura 7:** complejo de circonio unido a un ligando ciclopentadienilo funcionalizado con dos grupos metóxido.

Los ejemplos anteriores son compuestos en los que los dos grupos puente al metal son iguales, pero también pueden encontrarse en la bibliografía compuestos que presentan dos puentes asimétricos. Se ha desarrollado un ligando que presenta un grupo alquilamido y otro dialquilamino, actuando como dianiónico y tridentado. El grupo amido está unido al anillo ciclopentadienilo a través de un puente dimetilsililo, mientras que el grupo amino lo hace a través de un puente etilo. Se pueden encontrar complejos de escandio y circonio estabilizados con este ligando (Figura 8).<sup>22</sup> El compuesto de circonio se obtiene como mezcla de los isómeros 1,2 y 1,3 en una proporción 1:9, mientras que en el compuesto de escandio se obtiene el isómero 1,3 de forma selectiva.

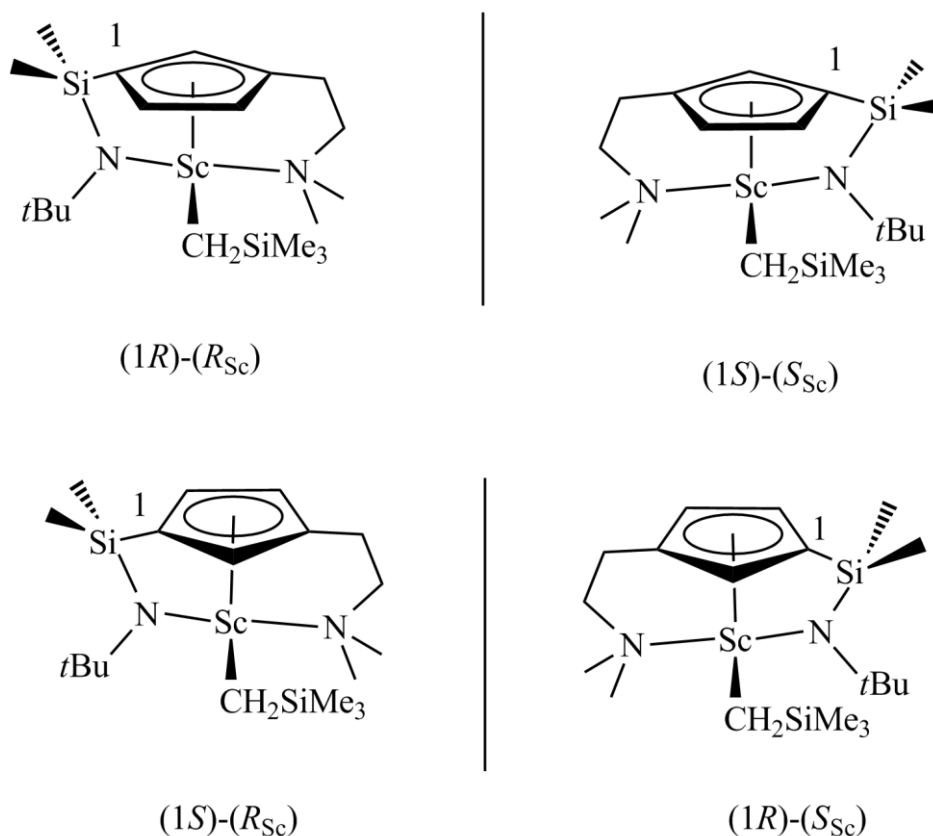


**Figura 8:** complejos de escandio y circonio con un ligando ciclopentadienilo asimétrico.

El derivado de escandio es especialmente interesante desde el punto de vista estructural, ya que posee dos centros estereogénicos. Por un lado las caras del anillo diclopentadienilo son enantiotópicas y por el otro, el átomo de escandio se encuentra en un entorno tetraédrico conectado a cuatro grupos distintos, lo que lo convierte en un nuevo centro estereogénico. Por ello, pueden obtenerse hasta cuatro compuestos distintos (dos pares de

enantiómeros, Figura 9). De los cuatro posibles compuestos sólo se obtienen dos enantiómeros que aparecen en la figura 9 arriba, debido a los requerimientos estructurales que impone la cadena carbonada. Al ser enantiómeros, los dos compuestos se observan como un juego de señales en el espectro de RMN- $^1\text{H}$ .

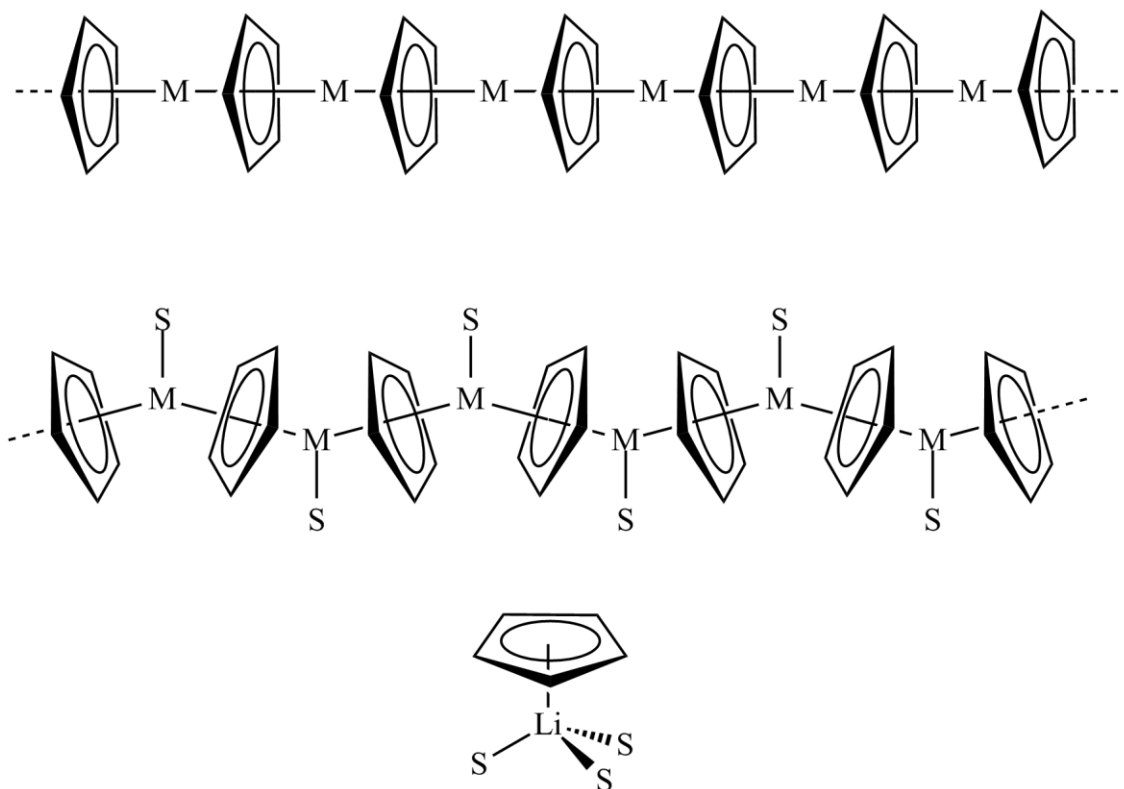
Par de enantiómeros obtenidos



**Figura 9:** posibles isómeros del complejo de escandio asimétrico.

### 3.1.3 Compuestos de metales alcalinos con ligandos ciclopentadienilo funcionalizados.

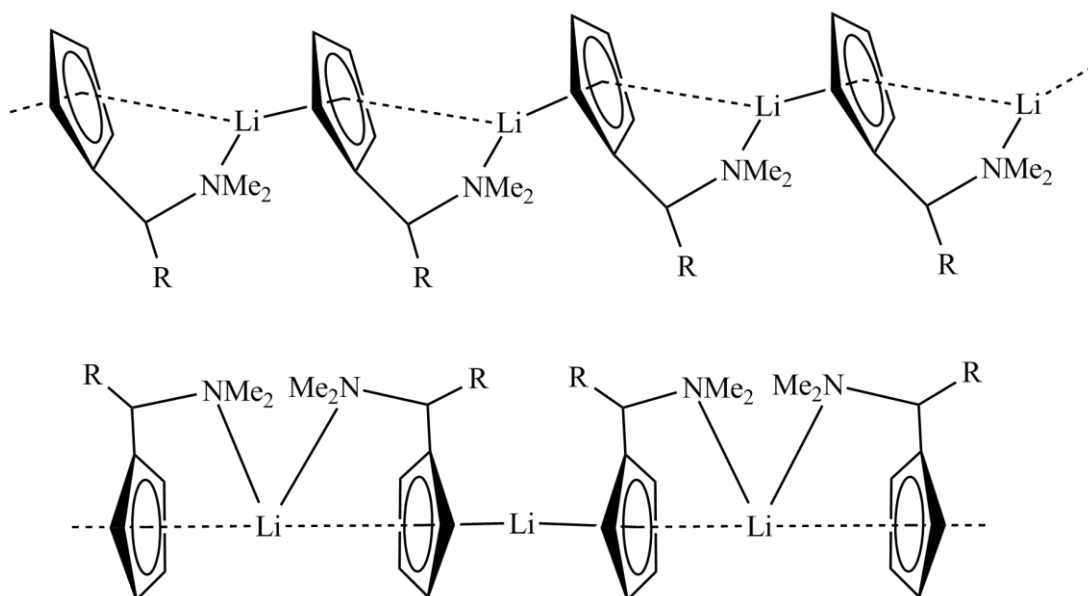
Los compuestos de metales alcalinos con ligandos ciclopentadienilo se han utilizado de forma masiva para transferir este tipo de ligandos a metales de transición,<sup>5c,8d,20,23</sup> pues son muy reactivos debido a su carácter iónico y nucleófilo. Sin embargo, su comportamiento en disolución y en estado sólido ha sido poco estudiado.<sup>24</sup> Los compuestos de metales alcalinos suelen formar agregados de alto peso molecular cuando se encuentran en estado sólido, formando cadenas en las cuales un anillo ciclopentadienilo se une a dos metales por ambas caras (Figura 10). En presencia de moléculas con capacidad coordinativa pueden formarse cadenas en *zig-zag* o, incluso, compuestos mononucleares.



**Figura 10:** diversas estructuras de ciclopentadienilos de metales alcalinos.

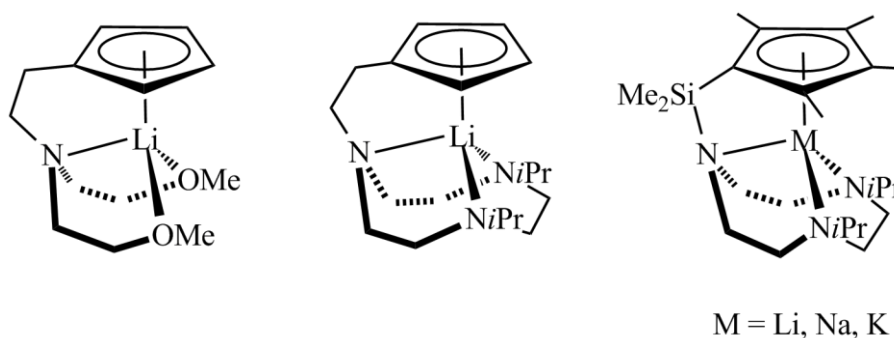
En la bibliografía pueden encontrarse complejos de metales alcalinos con ligandos ciclopentadienilo funcionalizados con grupos dadores hemilábiles. Se ha preparado una familia de complejos de litio con ligandos funcionalizados con grupos dimetilamino unidos al anillo aromático, los

cuales, presentan en estado sólido estructuras en *zig-zag* como las representadas en la figura 11.<sup>11a,25</sup>



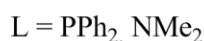
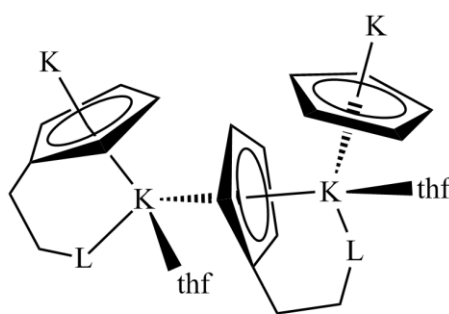
**Figura 11:** compuestos de litio funcionalizados con grupos dimetilamino.

Cuando el anillo ciclopentadienilo se funcionaliza con grupos polidentados se pueden conseguir unidades monoméricas,<sup>3,26</sup> como las que se encuentran representadas en la figura 12.



**Figura 12:** compuestos de metales alcalinos mononucleares en estado sólido.

Los compuestos de potasio también tienen tendencia a dar estructuras poliméricas. En la bibliografía pueden encontrarse complejos de potasio con ligandos funcionalizados con grupos dimetilamino o difenilfosfano<sup>9a,27</sup> con estructuras poliméricas, tal como se muestra en la figura 13.

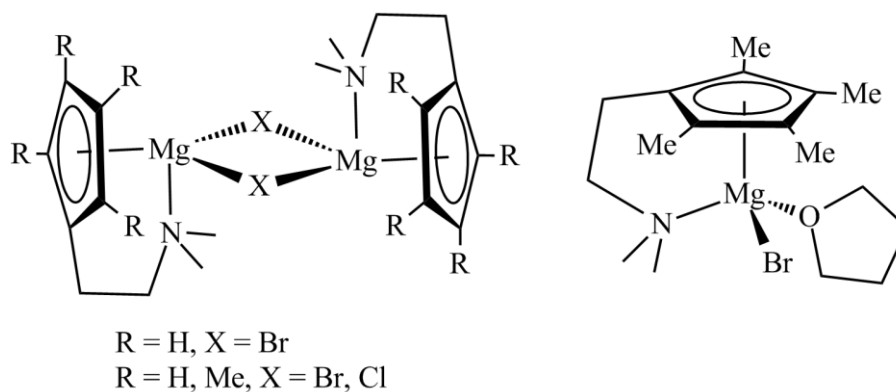


**Figura 13:** compuestos de potasio con estructura polimérica.

### 3.1.4 Compuestos de metales alcalinotérreos y cinc con ligandos ciclopentadienilo funcionalizados.

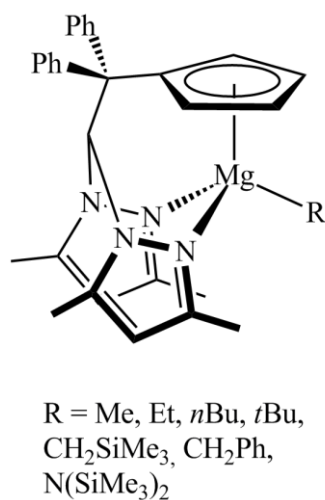
Los ligandos ciclopentadienilo funcionalizados con grupos hemilábiles también se han utilizado para estabilizar compuestos de metales alcalinotérreos y cinc. Comparados con los derivados alcalinos, presentan un menor carácter iónico y, por tanto, tienen menos tendencia a dar estructuras polinucleares, por lo que es habitual aislar compuestos mono y dinucleares.

Se han preparado compuestos de magnesio con ligandos ciclopentadienilo con un grupo dimetilamino unido a dicho anillo mediante un puente  $-CH_2CH_2-$  (Figura 14). La nuclearidad de los compuestos depende del disolvente en que se encuentren. En disolventes sin capacidad coordinativa se obtienen compuestos dinucleares, mientras que en otros disolventes dadores como THF se puede aislar el derivado mononuclear.<sup>28</sup>



**Figura 14:** compuestos monociclopentadienilo funcionalizados de magnesio.

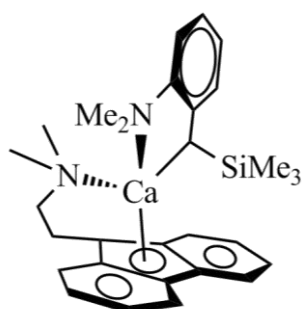
En 2010 se prepararon complejos de magnesio estabilizados por coordinación de un ligando híbrido heteroescorpionato/ciclopentadienilo, formado por un grupo bis(3,5-dimetilpirazolil) unido al anillo,<sup>29</sup> (Figura 15) y que son activos en la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona, L y *rac*-lactida.



**Figura 15:** compuestos de magnesio con ligandos híbridos heteroescorpionato/ciclopentadienilo.

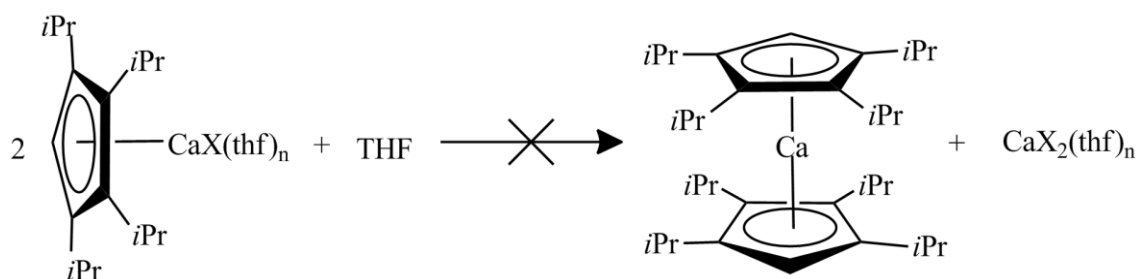
En 2007 se describió un compuesto heteroléptico de calcio con un ligando fluorenilo funcionalizado con un grupo dador dimetilamino,<sup>30</sup> que se une al anillo mediante una cadena alquílica (Figura 16). Sin embargo, la presencia del grupo dimetilamino unido al anillo fluorenilo hace que el compuesto sea inactivo en polimerización de estireno.





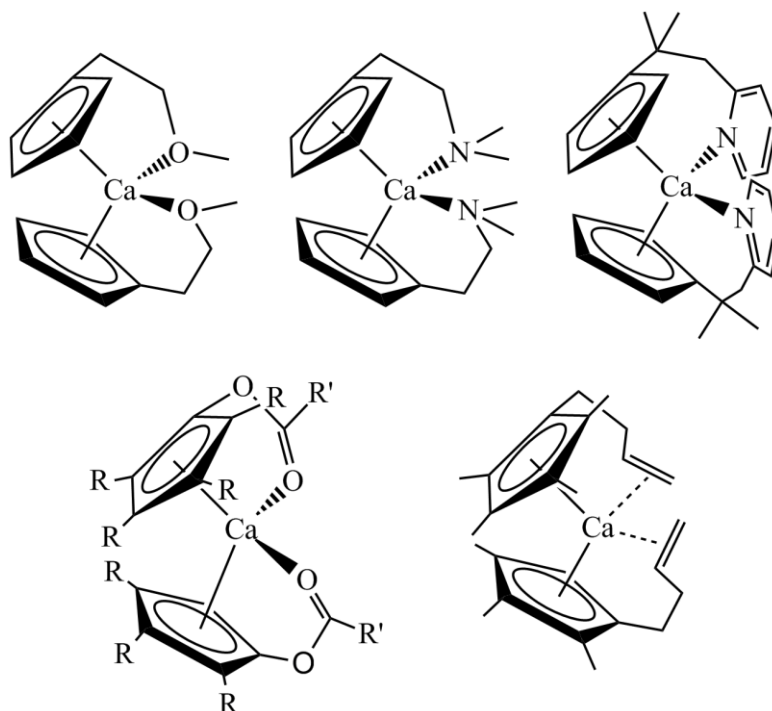
**Figura 16:** compuesto de calcio con un ligando ciclopentadienilo funcionalizado.

El compuesto anterior es el único ejemplo de un derivado de calcio heteroléptico con ligandos ciclopentadienilo funcionalizados que se puede encontrar en la bibliografía. Como se ha comentado en el capítulo anterior, debido a su mayor carácter iónico, los compuestos de calcio son menos estables frente al equilibrio de Schlenk que los análogos de magnesio. Hanusa ha estudiado la estabilidad de los compuestos monociclopentadienilo de calcio.<sup>31</sup> En este tipo de compuestos el disolvente en el que se encuentra el compuesto juega un papel fundamental a la hora de estabilizar los complejos. Los disolventes con capacidad coordinativa, como THF, se unen al centro metálico, saturando su esfera de coordinación y, por tanto, para formar el derivado bis(ciclopentadienilo) primero deben descoordinarse del centro metálico las moléculas de THF. Debido a la fortaleza del enlace Ca–O y a la gran concentración de THF respecto del complejo metálico, la descoordinación de dichas moléculas es un proceso desfavorable. En consecuencia, los compuestos monociclopentadienilo se pueden estabilizar en disolventes dadores como THF (Esquema 1).



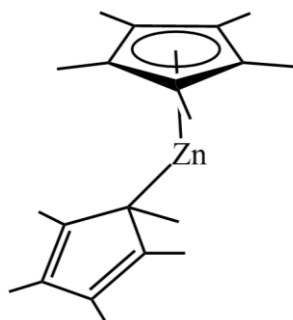
**Esquema 6:** comportamiento del compuesto heteroléptico de calcio en THF.

A pesar de lo anterior, la mayor parte de los compuestos de calcio con ligandos ciclopentadienilo funcionalizados con grupos coordinantes son homolépticos y algunos ejemplos se representan en la figura 17. En estado sólido todos presentan una estructura similar en la cual los grupos ciclopentadienilo presentan una disposición inclinada. La coordinación de los distintos grupos unidos al anillo provoca que el centro metálico tenga una geometría tetraédrica distorsionada.<sup>32</sup>



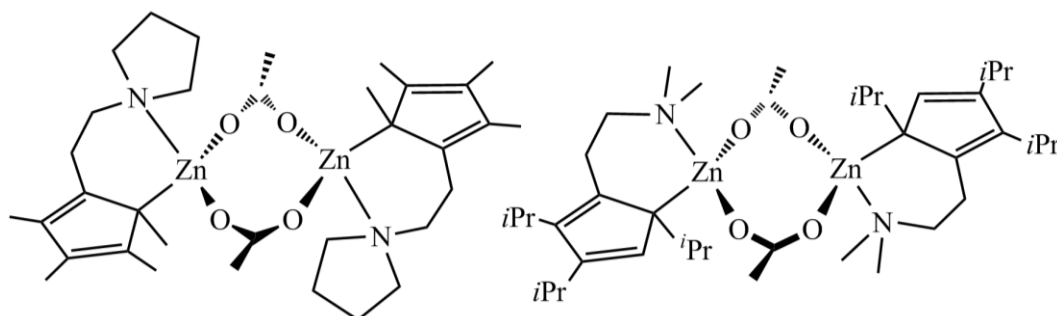
**Figura 17:** compuestos de calcio con ligandos ciclopentadienilo funcionalizados.

En los compuestos mono y diciclopentadienilo de magnesio y calcio que están descritos en la bibliografía se observa que el centro metálico interacciona con los cinco átomos de carbono del anillo. Sin embargo, en los compuestos de cinc se puede observar una mayor diversidad de disposiciones de enlace, como es el caso de decametilcincoceno, en el cual, en estado sólido uno de los anillos es pentahapto, mientras que el otro anillo es monohapto.<sup>33</sup> De esta forma se cumple la regla de los 18 electrones (Figura 18).



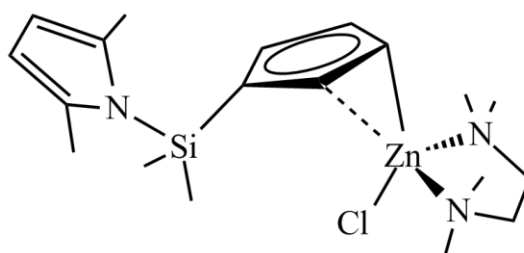
**Figura 18:** disposición del decametilcincoceno en estado sólido.

La coordinación  $\eta^1$  del anillo ciclopentadienilo también se observa en los complejos monociclopentadienilo funcionalizados, como los descritos en 2001 por Darensbourg, los cuales presentan grupos pirrolidino y dimetilamino unidos al anillo tetrametil y trisisopropilciclopentadienilo respectivamente.<sup>34</sup> En todos los casos se observa que los anillos ciclopentadienilo se unen al centro metálico mediante un solo átomo de carbono (Figura 19).



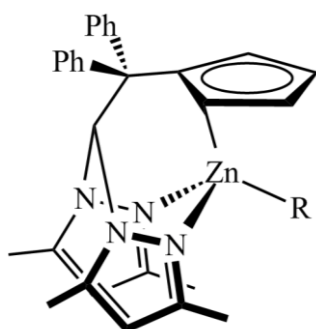
**Figura 19:** compuestos de cinc con ligandos ciclopentadienilo funcionalizados con grupos pirrolidino y dimetilamino.

Cuando a este tipo de compuestos se añade diaminas quelato, como la tetrametiletilendiamina, el grupo dador unido al anillo se desplaza de la esfera de coordinación y se observa la interacción de dos átomos de carbono del anillo con el centro metálico (Figura 20).<sup>6</sup>



**Figura 20:** compuesto de cinc unido a un ligando ciclopentadienilo funcionalizado y a una diamina quelato.

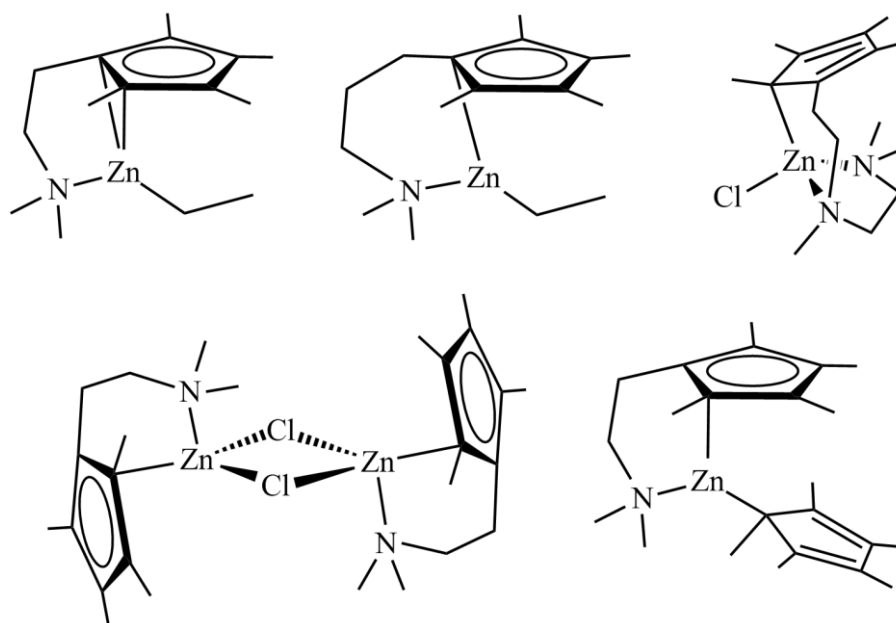
La diferencia en la hapticidad de los ligandos ciclopentadienilo entre los elementos del grupo 2 y el cinc se pone de manifiesto en los híbridos heteroescorpionato/ciclopentadienilo de magnesio y cinc. En el derivado de cinc de la figura 21 se observa que el centro metálico se coordina al anillo por un solo átomo de carbono, mientras que en el compuesto de magnesio de la figura 15 el anillo se coordina mediante los cinco átomos de carbono.<sup>29</sup> En los compuestos de cinc anteriores, a diferencia de los compuestos preparados por Darensbourg (Figura 19), la interacción C–Zn es  $\pi$  en vez de  $\sigma$ , puesto que el anillo ciclopentadienilo es plano y las distancias C–C dentro del anillo son similares.



R = Me, Et, *t*Bu,  
CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, Cl, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**Figura 21:** compuestos de cinc con ligandos híbridos heteroescorpionato/ciclopentadienilo.

Recientemente se han publicado la síntesis y la caracterización de compuestos tetrametilciclopentadienilo funcionalizados con grupos dimetilamino o N,N',N'-trimetiletilendiamino<sup>35</sup> a través de puentes etileno o propileno (Figura 22). En ningún caso el anillo tetrametilciclopentadienilo se coordina a través de sus cinco átomos de carbono. Cuando el anillo ciclopentadienilo está funcionalizado con un grupo monodentado existe una contribución  $\pi$  en el enlace entre el anillo y el centro metálico, en cambio, cuando dicho grupo es bidentado sólo se observa un enlace  $\sigma$  entre uno de los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo y el centro metálico (Figura 22).



**Figura 22:** compuestos tetrametilciclopentadienilo funcionalizados de cinc.

### 3.1.5 Plan de trabajo y objetivos.

Basándonos en los antecedentes anteriores, nos planteamos los siguientes objetivos concretos para este capítulo:

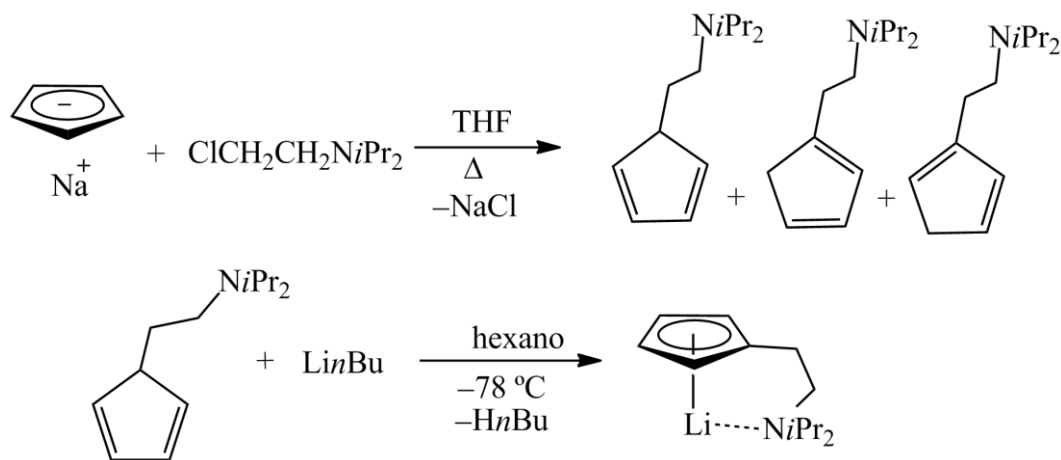
1. Preparar un compuesto con dos grupos con capacidad coordinativa distinta unidos al anillo ciclopentadieno, que actúe como precursor de ligando.
2. Preparar los complejos de metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc por coordinación de dicho ligando.

3. Preparar los derivados catiónicos de los compuestos alcalinotérreos y cinc.
4. Caracterizar los compuestos formados mediante análisis elemental y en disolución mediante técnicas espectroscópicas.
5. Caracterizar los derivados catiónicos preparados.

## 3.2 Discusión de Resultados.

### 3.2.1 Síntesis del precursor del ligando $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)]$ .

Con el objetivo de sintetizar complejos que presenten un centro estereogénico en el metal, se ha preparado un compuesto precursor de un ligando formado por un anillo ciclopentadienilo con dos sustituyentes distintos. De esta forma, en el compuesto metálico resultante el metal estará unido a cuatro grupos de átomos diferentes debido a que los elementos del grupo 2 y cinc tienen tendencia a formar complejos tetraédricos. Adicionalmente, se ha buscado que el ligando tenga grupos voluminosos, que estabilicen los complejos frente al equilibrio de Schlenk, como se ha explicado en la introducción del capítulo 2 de la presente memoria. Y finalmente, para aumentar la asimetría en el entorno del metal, los grupos con capacidad coordinativa se han unido al anillo mediante puentes distintos.

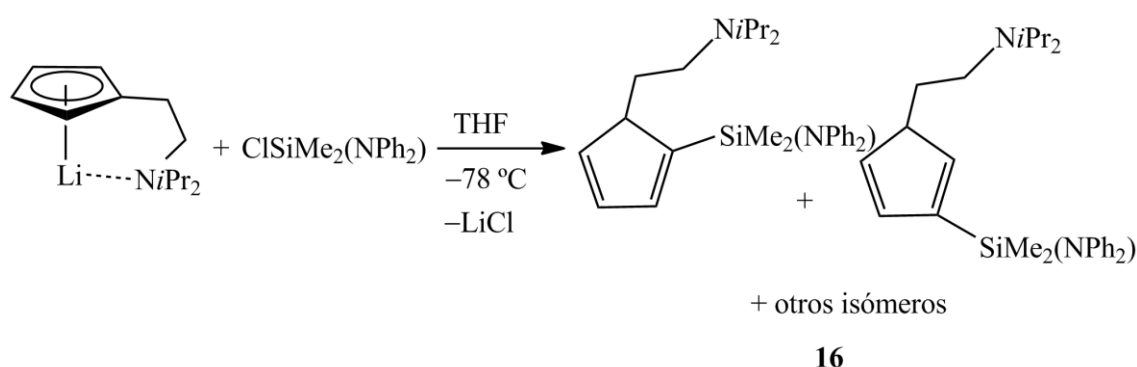


**Esquema 7:** síntesis del precursor monofuncionalizado y su sal de litio.

Siguiendo el procedimiento descrito en la introducción de este capítulo la unión de los grupos dadores al anillo se ha llevado a cabo por pasos. La primera etapa consiste en la reacción de ciclopentadienilo de sodio con cloruro de 2-(diisopropilamino)etilo en THF a reflujo, tal y como se ha descrito en la bibliografía (Esquema 7).<sup>8a</sup> El espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto coincide con el publicado previamente y confirma la presencia de los tres isómeros representados en el esquema 7. Tras destilar el

producto a vacío, la mezcla de reacción se trata con *n*-butil-litio en *n*-hexano a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  para formar el derivado de litio, que se obtiene como un sólido blanco.

La sal litiada formada se hace reaccionar con cloro(dimetil)(difenilamino)silano<sup>36</sup> en THF a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  para dar  $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)]$  **16** (Esquema 8), el precursor del ligando buscado, que se aísla como un aceite amarillo. El alto punto de ebullición que presenta impide purificarlo por destilación a vacío. Los intentos de purificación por cromatografía en columna dan como resultado la descomposición del compuesto por rotura del enlace Si–N. El compuesto **16** se obtiene como una complicada mezcla de isómeros, fruto de la silatropía, carbotropía y prototropía que presenta, y por ello los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  presentan un elevado número de señales.



**Esquema 8:** síntesis del compuesto **16**.

En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  del reactivo de partida de litio sólo se observa un juego de señales, mientras que para el compuesto **16** se observa un aumento del número de señales en el espectro, tal y como se muestra en la tabla 1.



**Tabla 1:** RMN-<sup>1</sup>H del compuesto **16** (CDCl<sub>3</sub>).

Asignación	RMN- <sup>1</sup> H
N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	7,34-7,25 (m, 4H)
	7,09-6,90 (m, 6H)
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	6,54 (m); 6,49 (m)
	6,46 (m); 6,31 (m)
	6,21 (m); 6,16 (m)
	6,09 (m) 3H
	4,64 (m); 4,29 (m)
	3,81 (m) 1H
NCHMe <sub>2</sub>	3,07-2,95 (m, 2H)
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub>	2,53 (m, 4H)
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,04 (m, 12H)
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,28 (s); 0,25 (s)
	0,19 (s); 0,09 (s)
	0,05 (s); 0,04 (s) 6H

Las señales más características del compuesto son las debidas al anillo ciclopentadieno disustituido y, dentro de éstas, se pueden diferenciar dos grupos de señales. Por un lado están las debidas a protones unidos a Csp<sup>2</sup>, que se observan como siete multipletes en el intervalo 6,54-6,09 ppm que, en total, integran para tres protones. Por el otro, se pueden encontrar las señales correspondientes a los protones unidos a Csp<sup>3</sup> que aparecen como tres multipletes a 4,64, 4,29 y 3,81 ppm y en conjunto integran para un protón. Los grupos metilo de los grupos *isopropilo* se observan como un multiplete centrado a 1,04 ppm, mientras que los grupos metilo unidos al átomo de silicio aparecen como seis señales en el intervalo 0,28-0,04 ppm. Por tanto cabría esperar que, como mínimo, se formasen tantos isómeros como señales de este tipo se observan en el RMN-<sup>1</sup>H.

En la tabla 2 se recogen las señales de <sup>29</sup>Si y <sup>15</sup>N, obtenidas mediante espectros bidimensionales HMBC <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si o <sup>15</sup>N debido a la baja abundancia isotópica natural que presentan los dos núcleos. En el espectro de <sup>29</sup>Si se pueden observar cuatro señales (−12,3, −7,4, −1,8 y 2,1 ppm). La disparidad de desplazamiento de esta señal depende del tipo de carbono al que está unido el átomo de <sup>29</sup>Si y la disposición relativa dentro del anillo de

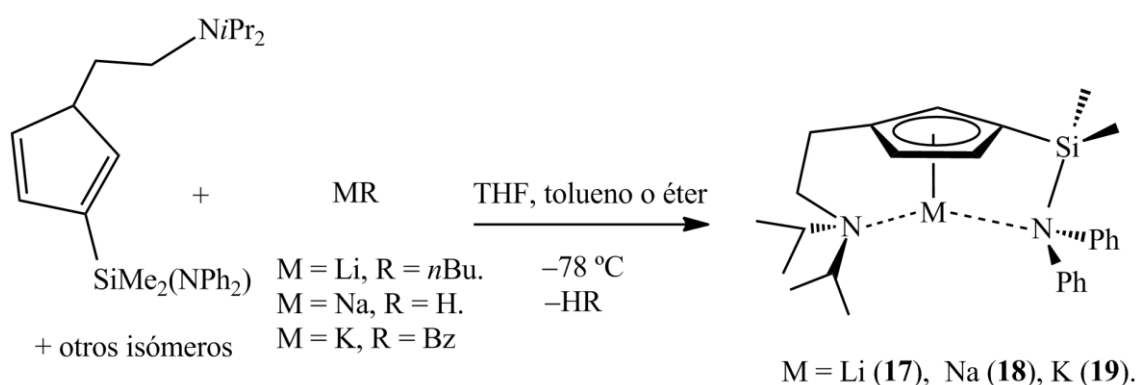
los dos sustituyentes. En el espectro de  $^{15}\text{N}$  se observan dos señales a 86,2 y 57,2 ppm, que corresponden a los nitrógenos de los grupos difenilamino y diisopropilamino respectivamente.

**Tabla 2:** desplazamientos de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  de **16** ( $\text{CDCl}_3$ ).

Asignación	$^{29}\text{Si}$	$^{15}\text{N}$
$\text{NPh}_2$		86,2
$\text{NiPr}_2$		57,2
$\text{SiMe}_2$	-12,3	
	-7,4	
	-1,8	
	2,1	

### 3.2.2 Síntesis de $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}]$ (M = Li (17), Na (18) y K (19)).

Una vez preparado el precursor del ligando **16** nos propusimos preparar los derivados de metales alcalinos. Debido al gran número de señales observadas en los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del compuesto **16** resulta complicado discernir si dichas señales corresponden a los isómeros del compuesto o a impurezas formadas durante la reacción. Preparar sus correspondientes sales litiada, sodiada y potasiada resulta de gran ayuda a la hora de resolver esta cuestión, dado que los procesos de silatropía, carbotropía y prototropía se detienen cuando los derivados de metales alcalinos se forman y, de esta manera, se obtendría un juego de señales en cada uno de ellos. Los tres compuestos se obtienen como un único producto mediante reacción ácido-base entre **16** y el reactivo metálico adecuado, método que se encuentra dentro de los procedimientos generales de síntesis de derivados de metales alcalinos recogidos en el capítulo 2 de la memoria. Los precursores en cada caso son *n*-butil-litio, hidruro de sodio y bencilpotasio y las reacciones se llevan a cabo a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  en THF, tolueno y dietiléter respectivamente (Esquema 9). Los derivados de litio, sodio y potasio,  $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}]$  (M = Li (**17**), Na (**18**) y K (**19**)), se aíslan como sólidos blancos, con rendimientos de moderados a buenos (46-99 %) tras eliminar el disolvente de reacción y lavar el aceite resultante con *n*-hexano.



**Esquema 9:** síntesis de los compuestos **17**, **18** y **19**.

### 3.2.3 Caracterización de los compuestos 17-19.

Los compuestos **17-19** se han caracterizado por las técnicas habituales, tales como análisis elemental y resonancia magnética nuclear. En el análisis elemental los valores experimentales de tanto por ciento en peso de C, H y N se encuentran cercanos a los calculados teniendo en cuenta la estructura representada en el esquema 9. También se han caracterizado mediante RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y, en el caso de **17**,  $^7\text{Li}$ , cuyos espectros se han registrado en  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Debido a la baja solubilidad de estos compuestos en disolventes no coordinantes, se añade unas gotas de piridina deuterada sobre la disolución de  $\text{C}_6\text{D}_6$ . En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  del bruto de reacción de los tres compuestos se observan dos juegos de señales, uno es mayoritario, mientras que el otro es minoritario (< 8%), que se puede asignar a los isómeros 1,3 y 1,2 respectivamente. Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, los isómeros 1,3 son más estables que los 1,2 y por ello este último isómero se obtiene como producto minoritario. Los isómeros 1,3 han podido ser aislados puros tras lavar la mezcla de reacción con *n*-hexano, sin embargo, los correspondientes isómeros 1,2 no se han podido aislar y caracterizar debido a la pequeña cantidad en la que se obtienen.

Los datos de RMN- $^1\text{H}$  de los compuestos **17-19** se muestran en la tabla 3. La formación de los tres compuestos se confirma por la desaparición de las señales debidas al precursor **16** y la aromatización del anillo ciclopentadieno. En los espectros se observan tres señales debidas a los protones del anillo aromático, consecuencia de la asimetría que provocan los distintos sustituyentes del anillo. Por otra parte, las señales aparecen a desplazamientos similares a los observados para otros complejos ciclopentadienilo de metales alcalinos.<sup>37</sup>

**Tabla 3:** datos de RMN-<sup>1</sup>H de **17**, **18** y **19** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N).

Asignación	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	7,13 (m, 4H)	7,18-7,14 (m, 2H) 6,98-6,90 (m, 8H)	7,11 (d, 4H)
	7,01 (t, 4H)		7,04 (t, 4H)
	6,78 (t, 2H)		6,90 (t, 2H)
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	6,68 (s, 1H)	5,97 (s, 1H)	6,10 (s, 1H)
	6,56 (s, 1H)	5,91 (s, 1H)	5,94 (s, 1H)
	6,46 (s, 1H)	5,68 (s, 1H)	5,87 (s, 1H)
NCHMe <sub>2</sub>	3,02-2,90 (m, 2H)	3,09 (m, 2H)	3,20-3,12 (m, 2H)
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub>	3,02-2,90 (m, 2H)	2,71 (m, 2H)	2,77-2,71 (m, 2H)
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub>	2,77 (t, 2H)	2,61 (m, 2H)	2,77-2,71 (m, 2H)
NCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,94 (d, 12H)	1,10 (d, 12H)	1,15 (d, 12H)
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,49 (s, 6H)	0,42 (s, 6H)	0,47 (s, 6H)

Como se ha comentado en la introducción del capítulo, los compuestos de metales alcalinos tienden a dar estructuras polinucleares en estado sólido y por ello suelen ser insolubles en disolventes sin capacidad coordinativa. Para poder realizar los experimentos de RMN se han añadido unas gotas de piridina deuterada que rompe dichas estructuras poliméricas, formándose pares iónicos del tipo  $[M(Py)_n]^+[C_5H_3^{NiPr,NPh}]^-$  (donde M = Li, Na, K). El comportamiento anterior se pone de manifiesto en la equivalencia química de los grupos metilo unidos al átomo de silicio, que aparecen como singletes que integran para seis protones a 0,49, 0,47 y 0,42 ppm para los compuestos **17**, **18** y **19** respectivamente. Dado que no existe un enlace efectivo entre el centro metálico y el grupo difenilamino, se produce la rotación libre en torno al enlace Cp–Si, lo que produce que ambos grupos metilo se observen como equivalentes en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H. Además, las señales correspondientes al grupo *diisopropilamino* aparecen como dobletes que integran para doce protones alrededor de 1 ppm. Si se comparan los desplazamientos químicos de los derivados de sodio y potasio frente al de litio se observa que los primeros son semejantes, alejándose sensiblemente de los que presenta el compuesto de litio **17**, que puede ser explicado por el mayor carácter iónico que tienen estos compuestos conforme se desciende en el grupo 1. En el derivado de litio la interacción entre los pares iónicos es más intensa, debido al menor carácter iónico del compuesto **17** frente a los derivados de sodio y potasio y, en

consecuencia, los desplazamientos químicos de los protones del anión en **17** se ven influidos por dicha interacción.

**Tabla 4:** desplazamiento de RMN- $^{13}\text{C}$  de **17**, **18** y **19** ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ).

Asignación	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$		149,1; 129,4	149,5; 129,9
	149,2; 128,9	129,2; 129,1	129,2; 129,1
	127,4; 124,7	125,1; 124,9	127,6; 125,8
	122,3; 121,1	124,8; 123,7	124,4; 123,4
		122,7; 122,6	123,1; 121,8
		122,0; 121,9	
$\text{C}_5\text{H}_3$	117,8	118,0	117,9
	113,3	112,2	114,4
	111,9	111,2	113,0
	107,6	108,2	109,0
	107,3	106,9	108,1
$\text{NCHMe}_2$	48,3	48,6	48,2
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$	48,2	48,3	48,2
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$	32,4	32,0	31,8
$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	20,8	21,2	20,9
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	1,8	1,8	2,1

En los datos de desplazamiento químico de RMN- $^{13}\text{C}$  (Tabla 4) de los compuestos **17-19** la diferencia de desplazamiento entre los derivados de sodio y potasio frente al de litio no es tan acusada. Se observan cinco señales para los cinco átomos del anillo ciclopentadienilo, y al contrario de lo que ocurre en el espectro de RMN- $^1\text{H}$ , en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de **18** y **19** las señales del anillo ciclopentadienilo aparecen desplazadas aproximadamente un ppm a campos menores respecto al derivado de litio **17**. Una de las señales aparece en torno a 118 ppm, que corresponde al átomo de carbono unido directamente al de silicio, mientras que las del carbono *ipso* lo hacen a 112 ppm. Las otras dos señales aparecen a unos 107 ppm, desplazamiento habitual en el que aparecen los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo funcionalizados con grupos sililo o

alquilo de metales alcalinos.<sup>3,9a,11a,23f,24d,25-27,37a</sup> Las señales se desplazan a campos altos, comparadas con las que presenta el precursor del ligando **16** (comparar Tablas 1 y 4), lo que confirma la aromatización del anillo ciclopentadieno del precursor del ligando, y la formación de los compuestos buscados. El resto de señales sigue el mismo patrón que en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H, lo que confirma la presencia de pares iónicos  $[M(Py)_n]^+[C_5H_3^{NiPr,NPh}]^-$  (M = Li, Na, K).

Los datos de desplazamiento químico de RMN-<sup>15</sup>N, <sup>29</sup>Si y <sup>7</sup>Li de los compuestos **17-19** se resumen en la tabla 5. Los valores de desplazamiento de <sup>29</sup>Si son -6,4, -8,7 y -8,5 ppm para los derivados de litio, sodio y potasio respectivamente, valores que siguen la tendencia observada en los desplazamientos de RMN-<sup>1</sup>H.

**Tabla 5:** datos de RMN-<sup>15</sup>N, <sup>29</sup>Si y <sup>7</sup>Li de los compuestos **17-19**.

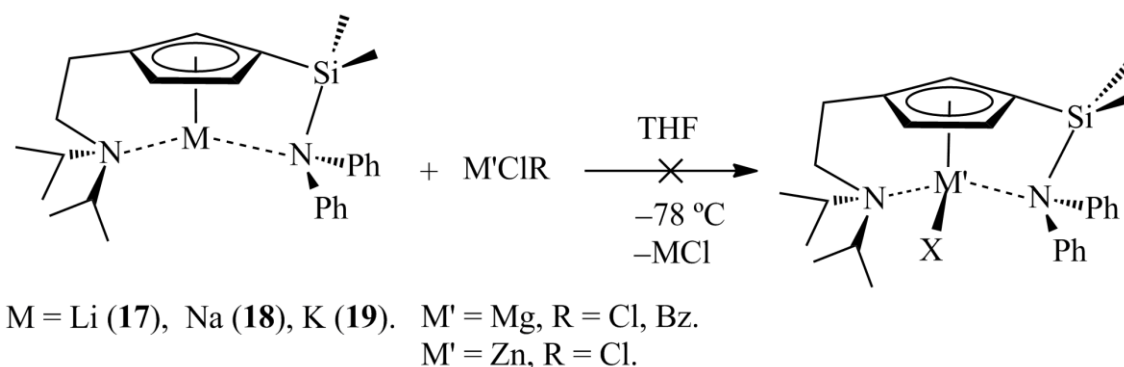
Asignación	<b>17</b>			<b>18</b>		<b>19</b>	
	<sup>29</sup> Si	<sup>15</sup> N	<sup>7</sup> Li	<sup>29</sup> Si	<sup>15</sup> N	<sup>29</sup> Si	<sup>15</sup> N
<i>NPh</i> <sub>2</sub>		92,4			92,5		92,5
<i>NiPr</i> <sub>2</sub>		56,3			54,8		53,7
<i>SiMe</i> <sub>2</sub>	-6,4			-8,7		-8,5	
<i>Li</i>			-5,93				

Los valores de desplazamiento de <sup>15</sup>N del precursor del ligando **16** son 86,2 y 57,2 ppm para los grupos difenilamino y diisopropilamino respectivamente, mientras que en los complejos **17-19** estos valores se encuentran en el intervalo 92,5 y 54-56 ppm. En los complejos con ligandos tipo fenilazonaftoxo descritos en el capítulo anterior los valores de <sup>15</sup>N se desplazan unos 100 ppm respecto del precursor del ligando. Por tanto, se puede concluir que en los compuestos **17-19** la interacción entre los átomos de nitrógeno y el centro metálico es débil. El desplazamiento de <sup>7</sup>Li en **17** es -5,93 ppm, cuyo valor es similar a los valores publicados en otros sistemas ciclopentadienilo de litio.<sup>26,37a</sup>

### 3.3 Síntesis de compuestos de magnesio.

#### 3.3.1 Síntesis de derivados neutros de magnesio $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}\text{X(thf)}]$ ( $\text{X} = \text{Bz}$ , (20) y $\text{N(SiMe}_3\text{)}_2$ (21)).

Una vez sintetizados y caracterizados los derivados de litio, sodio y potasio nos propusimos preparar los correspondientes compuestos de magnesio, calcio y cinc. Con este objetivo en mente, se lleva a cabo la reacción de metátesis entre los derivados de metales alcalinos **17-19** previamente preparados con cloruro de bencilmagnesio o dicloruro de cinc, pues esta ruta sintética ha sido empleada en la síntesis de otros compuestos ciclopentadienilo funcionalizados de metales alcalinotérreos y cinc.<sup>29,31b,31d,32d,34-35</sup> Sin embargo, en ningún caso se ha podido aislar los compuestos de magnesio o cinc buscados (Esquema 10).

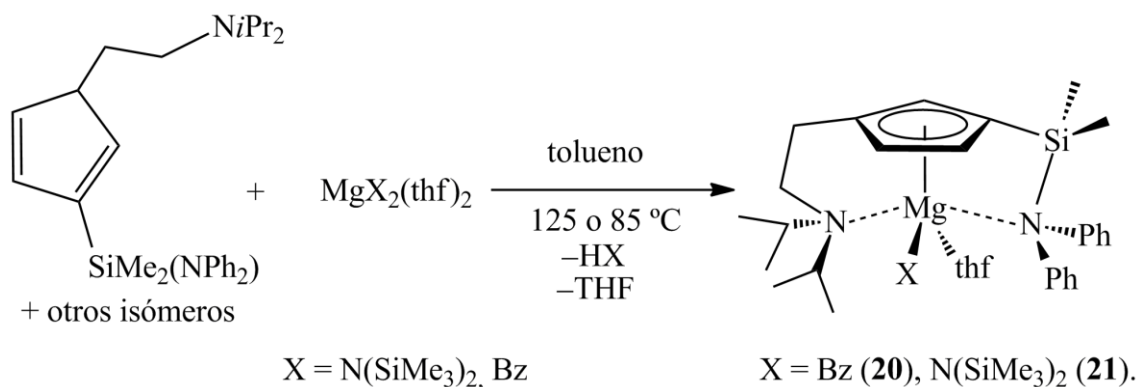


**Esquema 10:** reacción de los compuestos **17-19** con  $\text{M}'\text{RCl}$ .

Como alternativa para la síntesis de los complejos de magnesio se lleva a cabo la reacción ácido-base entre el precursor del ligando **16** y dibencilmagnesio o bis(trimetilsilil)amida de magnesio como agentes para transferir el metal, método que se ha usado para preparar compuestos de escandio y circonio con ligandos ciclopentadienilo doblemente funcionalizados.<sup>22</sup> Ambas reacciones se llevan a cabo en tolueno como disolvente y a diferencia de los compuestos de metales alcalinos, que se prepararan a baja temperatura ( $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), los derivados bencilo y amido de magnesio sintetizan a  $85$  y  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Cuando la



estequiometria de las reacciones es 1:1 (ligando:metal) se obtienen los derivados  $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}\text{X(thf)}]$  ( $\text{X} = \text{Bz}$ , (**20**) y  $\text{N(SiMe}_3\text{)}_2$  (**21**), Esquema 11).

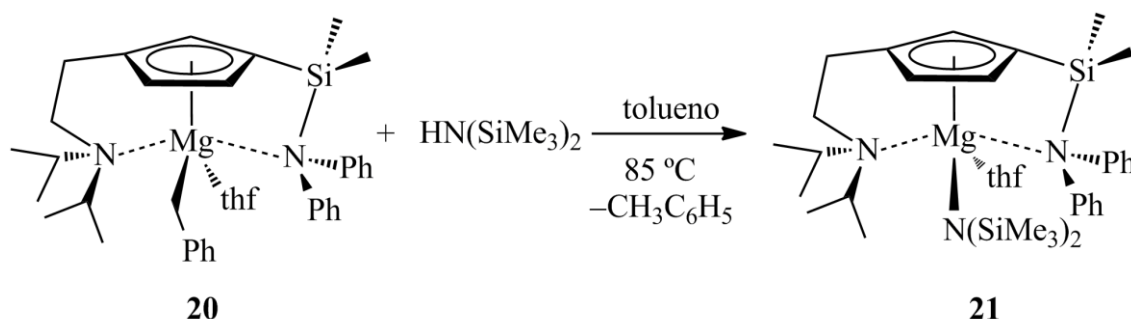


**Esquema 11:** síntesis de los complejos **20** y **21**.

En el capítulo anterior se ha descrito que los derivados heterolépticos de magnesio con el ligando 1-(2'-metoxi)fenilazo-2-naftoxo (**13** y **14**) son inestables frente al equilibrio de Schlenk, lo que pone de manifiesto la importancia que tiene el ligando a la hora de inhibir dicho proceso. Sin embargo, **20** y **21** son muy estables frente al equilibrio de Schlenk, ya que ambos compuestos pueden permanecer en disolución de benceno o tolueno a 125 °C durante tres días o a temperatura ambiente durante semanas sin que se detecte la presencia de los correspondientes compuestos homolépticos.

Los compuestos **20** y **21** se obtienen como productos únicos de reacción. De los dos posibles isómeros que se pueden obtener (1,3 y 1,2) solamente se observa la formación de los isómeros 1,3, al contrario de lo que ocurre en los derivados de metales alcalinos en los que se observa una pequeña cantidad del isómero 1,2. La diferencia de comportamiento encontrado entre ambos se puede explicar por las distintas condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones. Los compuestos **17-19** se sintetizan a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que los derivados de magnesio se preparan a altas temperaturas y, en consecuencia, se obtiene el isómero termodinámicamente más estable, tal y como está descrito para complejos de metales de transición.<sup>17,22</sup> El compuesto **21**, además, puede ser preparado a partir de **20**, por aminólisis

del grupo bencilo, empleando 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano en tolueno a 85 °C durante 3 horas (Esquema 12).



**Esquema 12:** síntesis de **21** a partir de **20**.

Los complejos **20** y **21** se obtienen como aceites incoloro y amarillo respectivamente y ambos compuestos son muy solubles en THF, tolueno o benceno. El derivado **21** es soluble en *n*-hexano, mientras que **20** es parcialmente soluble en este disolvente, pues la presencia de los grupos bis(trimetilsililo) aumenta la solubilidad de **21** en disolventes apolares, como *n*-hexano.

### 3.3.2 Caracterización de los complejos **20** y **21**.

Los compuestos **20** y **21** se han caracterizado mediante análisis elemental y RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). En el análisis elemental los valores de tanto por ciento de C, H y N están de acuerdo con las estructuras representadas en los esquemas 11 y 12, con una molécula de THF coordinada al centro metálico en ambos casos. Los datos de RMN- $^1\text{H}$  de ambos compuestos se detallan en la tabla 6. La formación de los compuestos se confirma por la desaparición de las señales del precursor del ligando **16** y la aparición de tres señales en el entorno 6,75-6,00 ppm, lo que indica que se ha producido la aromatización del anillo ciclopentadieno. Las señales de los compuestos ciclopentadienilo de magnesio encontrados en la bibliografía<sup>28-29,38</sup> también aparecen en el mismo intervalo de desplazamientos.

La formación de los compuestos heterolépticos se confirma por la presencia de las señales debidas a los grupos bencilo y amido en **20** y **21**

respectivamente. En el primer caso se observan dos dobletes a 1,43 y 1,26 ppm, que corresponden al grupo  $\text{CH}_2$ . Como cabría esperar, los protones son diastereotópicos. Los protones aromáticos del grupo bencilo se observan a 6,92, 6,86 y 6,81 ppm, con una intensidad relativa 2:2:1, que corresponden a los protones en posición *orto*, *meta* y *para* respectivamente. En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  de **21** se observa la señal de los protones del grupo bis(trimetilsilil)amido unido al centro metálico como un siglete a 0,21 ppm que integra para 18 protones.

**Tabla 6:** datos de RMN- $^1\text{H}$  de **20** y **21** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Asignación	20	21
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	7,25-7,01 (m, 10H)	7,57 (t, 4H)
		7,00 (d, 4H)
		6,86 (t, 2H)
$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	6,92 (d, 2H) 6,86 (t, 2H) 6,81 (t, 1H)	
$\text{C}_5\text{H}_3$	6,75 (m, 1H) 6,17 (m, 1H) 5,94 (m, 1H)	6,56 (m, 1H)
		6,43 (m, 1H)
		6,30 (m, 1H)
$\text{OCH}_2\text{CH}_2$	3,41 (m, 4H)	3,38 (m, 4H)
$\text{OCH}_2\text{CH}_2$	1,01 (m, 4H)	1,02 (m, 4H)
$\text{NCHMe}_2$	2,42-2,36 (m, 2H)	3,03 (m, 2H)
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$	2,42-2,36 (m, 2H)	2,85 (m, 2H)
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$	1,95 (m, 2H)	2,68 (m, 2H)
$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	1,43 (d, 1H) 1,26 (d, 1H)	
$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	0,50 (m, 12H)	1,02 (m, 12H)
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	0,63 (s, 3H)	0,59 (s, 3H)
	0,58 (s, 3H)	0,53 (s, 3H)
$\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$		0,21 (s, 18H)

Al contrario de lo que ocurre en los compuestos de metales alcalinos **17-19**, en los que sólo se observa una señal para los grupos metilo unidos al

átomo de silicio, en los derivados de magnesio **20** y **21** ambos grupos son químicamente inequivalentes, pues se observan dos señales en el entorno 0,63-0,55 ppm, que puede ser explicado por una interacción efectiva entre los grupos amino del anillo  $C_5H_3^{NiPr,NPh}$  y el átomo de magnesio. Los grupos metilo del fragmento diisopropilamino se observan como un multiplete en cada uno de los casos que integran para 12 protones y lleva a pensar que existe cierta interacción entre los átomos de nitrógeno y magnesio, restringiendo el giro de enlace entre los átomos de carbono del puente y el átomo de nitrógeno. En el derivado bencilo **20** esta señal aparece a 0,50 ppm, mientras que en el derivado amido lo hace a 1,02 ppm. La diferencia en el desplazamiento químico puede ser explicada por la influencia de la nube electrónica del grupo bencilo sobre los protones del grupo diisopropilamino, como se ha observado en los compuestos descritos en el capítulo anterior. En los espectros de RMN- $^1H$  de **20** y **21** se observa la presencia de THF, cuyas señales aparecen como multipletes anchos que integran para 4 protones cada una, comportamiento característico de sistemas en los que una molécula de THF interviene en un proceso dinámico de coordinación-descoordinación. Las señales de la molécula aparecen a 3,41 y 1,01 en **20** y 3,38 y 1,02 ppm en **21**, mientras que el THF libre aparece a 3,57 y 1,40 ppm.<sup>39</sup>

El análisis de las señales de RMN- $^{13}C$  (Tabla 7) conduce a conclusiones similares a las encontradas en el espectro de RMN- $^1H$ . Se observan cinco señales en el intervalo 120-105 ppm que corresponden a los cinco átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo, desplazamiento en el que suelen aparecer cuando los anillos están funcionalizados con grupos sililo o alquilo.<sup>28-29,38a,38e,38f</sup>

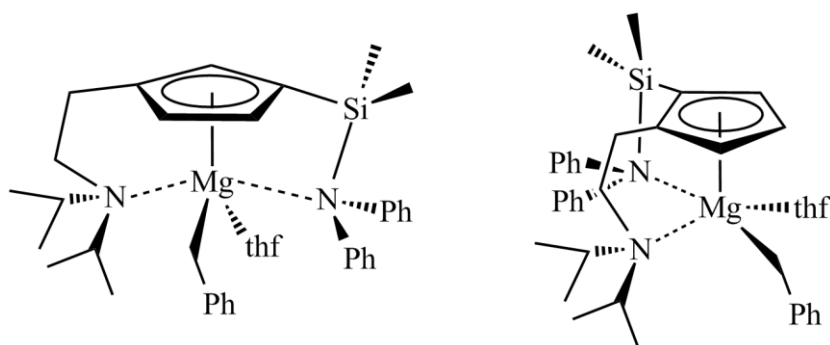
**Tabla 7:** datos de RMN- $^{13}\text{C}$  de **20** y **21** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Asignación	<b>20</b>	<b>21</b>
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	153,4; 149,5; 130,1	149,4; 148,8; 129,2
	129,6; 129,3; 129,1	129,2; 129,1; 129,1
	127,9; 125,1	128,9; 125,3; 125,1
	124,5; 124,1	122,1
$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	129,0; 127,6	
	124,7; 121,9	
	118,7; 118,3	
$\text{C}_5\text{H}_3$	119,2; 117,5; 116,9	122,3; 115,1; 114,7
	110,2; 105,4	110,9; 109,5
$\text{OCH}_2\text{CH}_2$	68,2	69,8
$\text{OCH}_2\text{CH}_2$	20,9	21,1
$\text{NCHMe}_2$	50,3	48,7
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$	44,6	48,6
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$	26,6	24,6
$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	1,1	
$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	20,1; 19,4	20,9; 20,8
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	2,1; 1,1	2,4; 1,6
$\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$		5,6

Los espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  confirman la formación de las especies heterolépticas, ya que en **20** se observa la señal correspondiente al carbono bencílico a 1,1 ppm. También se observan las seis señales de los carbonos del grupo fenilo en el intervalo 129-118 ppm. En el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de **21** se puede detectar la señal correspondiente a los grupos metilo del fragmento bis(trimetilsililamido) a campos altos (5,65 ppm).

Las señales del espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  son de gran utilidad a la hora de comprobar la disposición estructural que presentan los compuestos preparados. Como se ha mencionado en la introducción de este capítulo, los derivados ciclopentadienilo doblemente funcionalizados pueden presentar dos tipos de isómeros, dependiendo de la disposición relativa de los sustituyentes en el anillo de cinco miembros (1,2 o 1,3, Figura 23). Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los compuestos **20** y **21** señalan que sólo se forma uno de los dos posibles isómeros. Para conocer cuál de los dos se

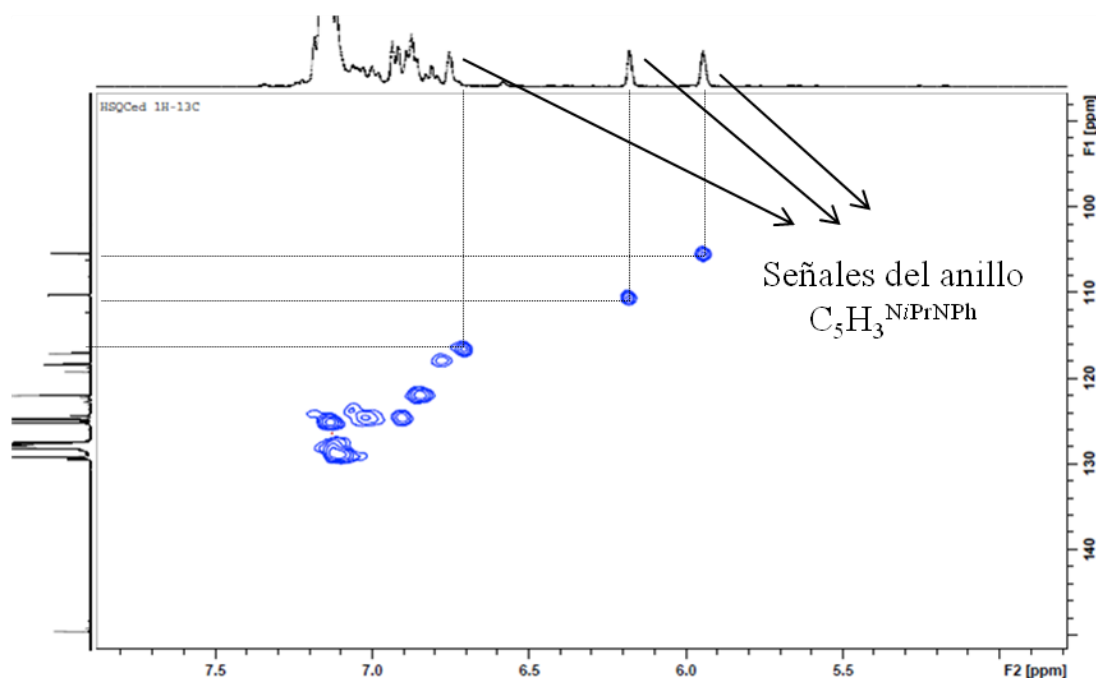
forma se recurre a espectros bidimensionales HSQC y HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , ya que permiten conocer las conectividades de los átomos de hidrógeno y carbono dentro del anillo ciclopentadienilo. Las señales que corresponden a átomos de protón y carbono que presentan un enlace directo C–H se pueden conocer mediante el espectro de HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ . En la tabla 8 se resumen las señales de protón y carbono del anillo ciclopentadienilo de **20** entre las que existe correlación directa y en la figura 24 se representa el espectro de HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ . Las señales de los carbonos que se encuentran unidos a átomos de protón aparecen a 105,4, 110,2 y 116,9 ppm respectivamente (Figura 25).



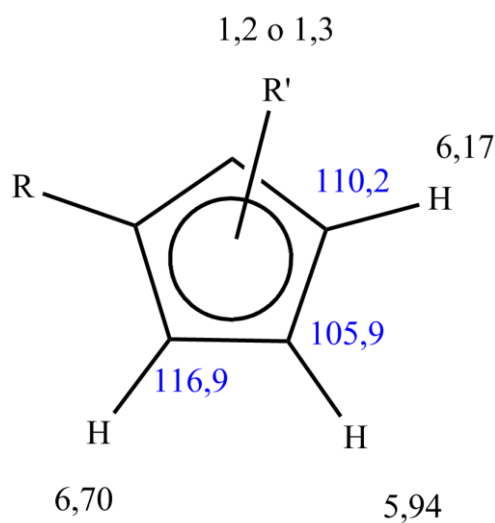
**Figura 23:** posibles isómeros 1,3 (izquierda) y 1,2 (derecha) del compuesto **20**.

**Tabla 8:** señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del anillo ciclopentadienilo de **20** entre las que existe correlación directa.

$\delta ^1\text{H}$	$\delta ^{13}\text{C}$
5,94	105,4
6,17	110,2
6,75	116,9



**Figura 24:** espectro de HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de **20**.



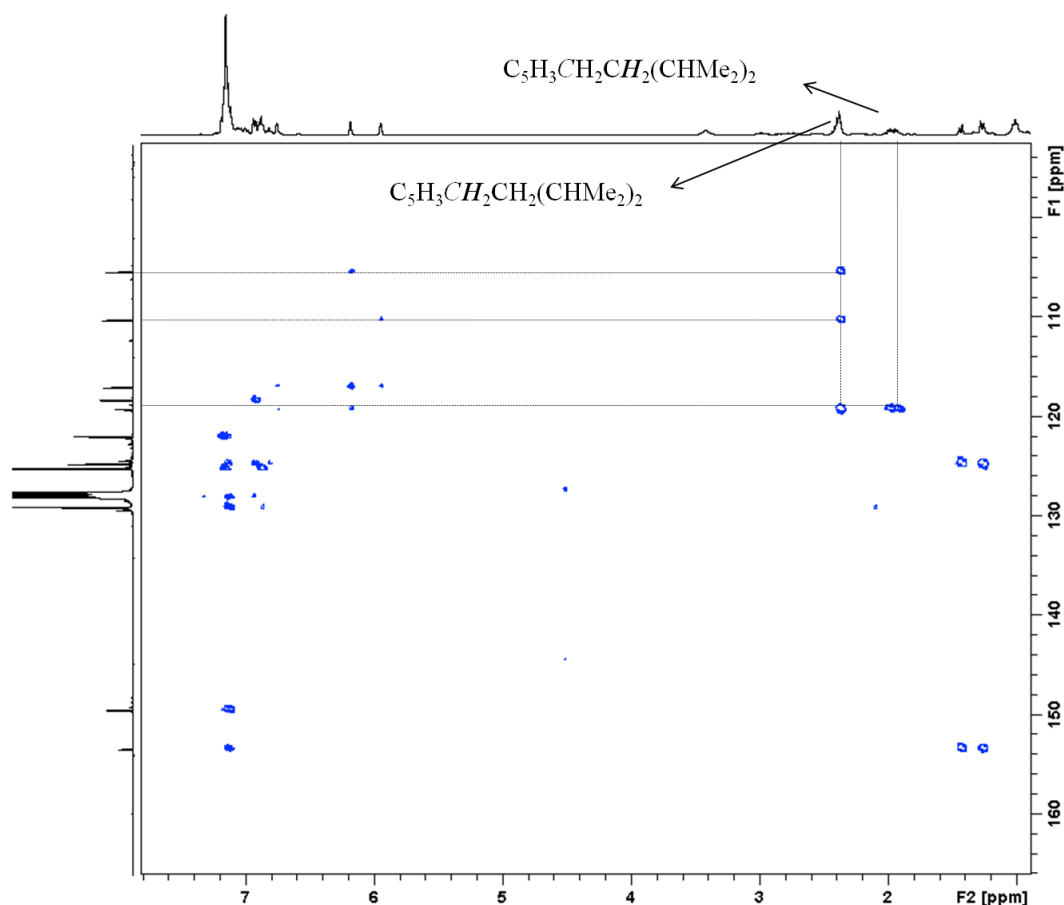
**Figura 25:** desplazamientos de RMN- $^1\text{H}$  (negro) y  $^{13}\text{C}$  (azul) de átomos de protón y carbono del anillo ciclopentadienilo unidos a través de un enlace del compuesto **20**.

Por otro lado, en el espectro de HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  se observa correlación entre una señal de  $^1\text{H}$  y otra de  $^{13}\text{C}$  si se encuentran conectadas a través de dos o tres enlaces. Los protones del anillo ciclopentadienilo presentan correlación con las otras cuatro señales de los carbonos de dicho anillo. Por

ello, para poder determinar el isómero que se forma en **20** se debe atender a la correlación que presenta los protones del puente alquilo unido al anillo con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo. La correlación de los protones de dicho grupo y los del grupo dimetilsililo con los átomos de  $^{13}\text{C}$  del anillo ciclopentadienilo se resumen en la tabla 9 y el espectro de HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  se representa en la figura 26.

**Tabla 9:** correlación entre los átomos de  $^{13}\text{C}$  del anillo ciclopentadienilo y los átomos de  $^1\text{H}$  de los puentes en **20**.

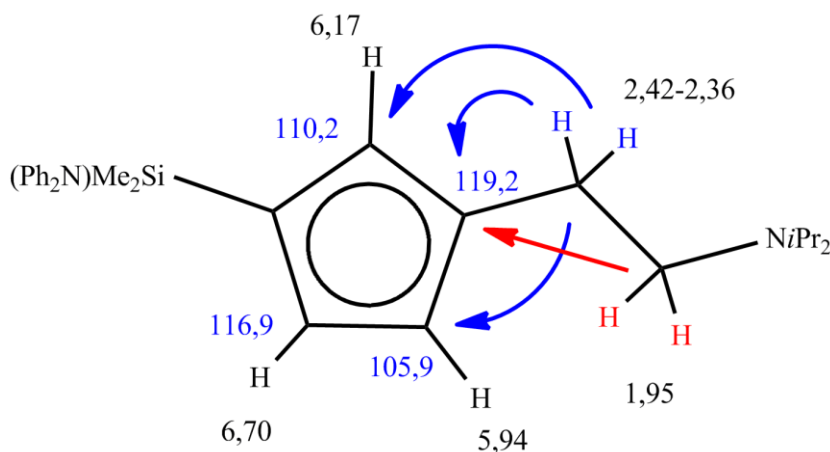
Asignación	$\delta ^1\text{H}$	$\delta ^{13}\text{C}$
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	0,63, 0,58	117,5
		105,9
$\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CHMe}_2)_2$	2,42-2,36	110,2
		119,2
$\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CHMe}_2)_2$	1,95	119,2



**Figura 26:** espectro de HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de **20**.

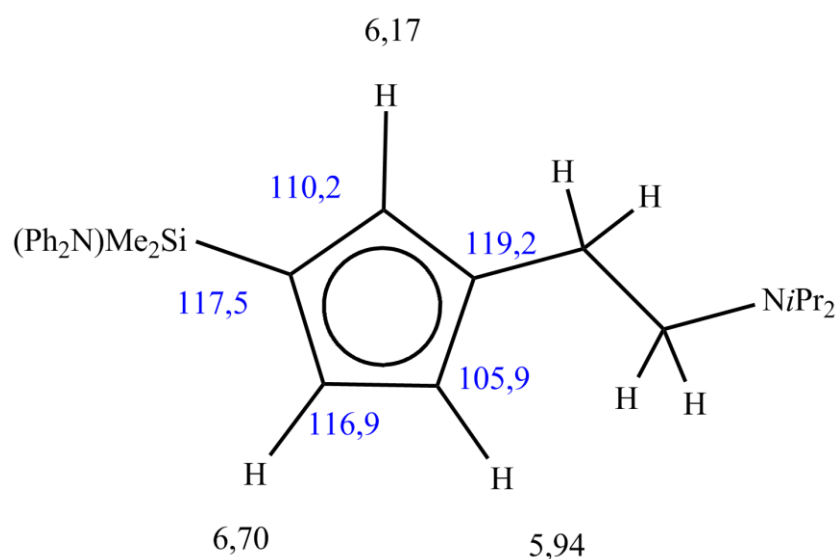


Los protones del grupo  $C_5H_3CH_2CH_2(CHMe_2)_2$  se acoplan con los átomos de  $^{13}C$  cuyas señales aparecen a 105,9, 110,2 y 119,2 ppm, mientras que los protones del grupo  $C_5H_3CH_2CH_2N(CHMe_2)_2$  se correlacionan con el átomo de  $^{13}C$  que resuena a 119,2 ppm, tal y como se observa en la tabla 9 y, mediante flechas, en la figura 27.



**Figura 27:** correlación a través de dos o tres enlaces entre los protones del puente alquilo y los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo del compuesto **20**.

Los datos obtenidos en el espectro HMBC  $^1H$ - $^{13}C$ , junto con los obtenidos en el espectro de HSQC  $^1H$ - $^{13}C$  (Tabla 8), permiten proponer que el átomo de carbono del anillo ciclopentadienilo que se une al puente alquilo es el que resuena a 119,2 ppm. Dado que los protones del grupo  $C_5H_3CH_2CH_2(CHMe_2)_2$  se acoplan con los átomos de  $^{13}C$  que están unidos a protones, se puede concluir que el isómero que se forma es el 1,3. Este isómero es el único en el que se observaría el patrón de acoplamientos obtenido en el espectro de HMBC  $^1H$ - $^{13}C$ , pues de obtener el isómero 1,2 dichos protones se acoplarían a uno de los carbonos unidos a protón y a dos carbonos *ipso*. En otros compuestos similares encontrados en la bibliografía también se observa el mismo comportamiento, dado que el isómero 1,3 es el más estable termodinámicamente.<sup>17,22,27</sup> Los protones del grupo dimetilsililo se acoplan con un átomo de  $^{13}C$  cuya señal aparece a 117,5 ppm, tal y como se muestra en la tabla 9. Por tanto, dicha señal corresponde al carbono unido al átomo de silicio. De esta forma se pueden asignar las señales de todos los átomos de protón y carbono del anillo ciclopentadienilo, que aparecen reflejadas en la figura 28.



**Figura 28:** desplazamientos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del anillo ciclopentadienuro de **20**.

Los compuestos **20** y **21** también se han caracterizado por RMN- $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  (Tabla 10). Los desplazamientos químicos de  $^{15}\text{N}$  de **20** (87,8 y 56,1 ppm) para los grupos difenilamino y diisopropilamino respectivamente y los correspondientes al compuesto **21** (88,8 y 56,1 ppm) son muy similares Si comparamos dichos valores con los obtenidos en el precursor del ligando en la tabla 2 (86,2 y 57,2 ppm), podemos sugerir que la interacción en los derivados de magnesio **20** y **21** entre los átomos de nitrógeno y el centro metálico es débil.

**Tabla 10:** datos de RMN- $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  de los compuestos **20** y **21** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Asignación	<b>20</b>		<b>21</b>	
	$^{29}\text{Si}$	$^{15}\text{N}$	$^{29}\text{Si}$	$^{15}\text{N}$
$\text{NPh}_2$		87,8		88,8
$\text{NiPr}_2$		56,1		56,1
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$			-9,1	37,4
$\text{SiMe}_2$	-7,3		-8,0	

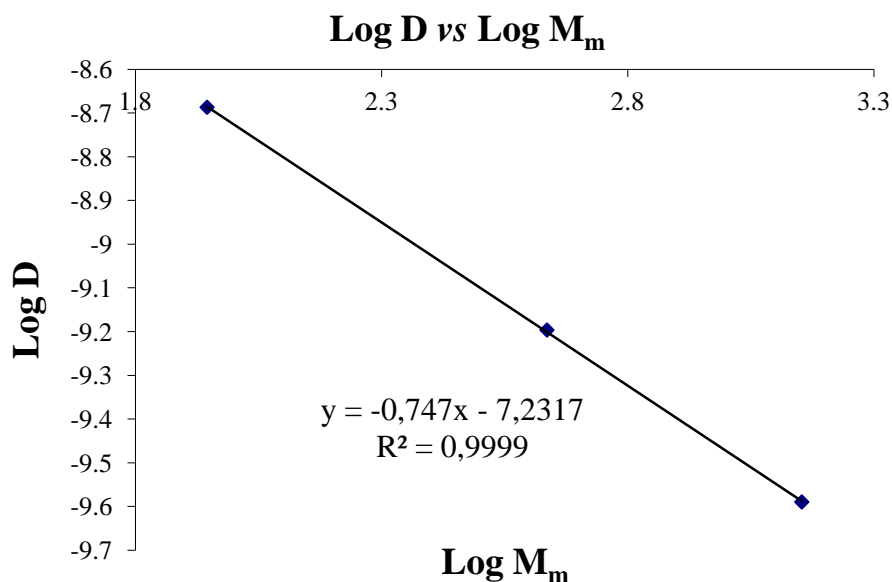
En la bibliografía se pueden encontrar compuestos monociclopentadienilo funcionalizados con grupos amino hemilábiles de magnesio<sup>28</sup> en los que se observa interacción entre dicho grupo amino y el

átomo metálico en estado sólido. El comportamiento observado en los compuestos **20** y **21** puede justificarse por el mayor volumen estérico de los sustituyentes unidos a los átomos de nitrógeno con respecto a los descritos en la bibliografía. Por ello, el acercamiento de los átomos de nitrógeno al centro metálico puede verse inhibido por repulsión estérica entre los grupos *diisopropilo* o *fenilo* y los grupos *bencilo* o *bis(trimetilsililamido)* en **20** y **21** respectivamente. Además, en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de ambos compuestos puede observarse la presencia de multipletes anchos atribuidos a una molécula de THF, lo que hace pensar que existe un proceso dinámico entre los grupos hemilábiles *diisopropilamino* y *difenilamino* y la molécula de THF.

Las señales de <sup>29</sup>Si del grupo dimetilsililo aparecen a -7,3 y -8,0 ppm en los compuestos **20** y **21** respectivamente. El menor desplazamiento de la señal en **21** con respecto de **20** indica que la interacción entre el átomo de nitrógeno del grupo *difenilamino* y el centro metálico en **20** es mayor que en **21**. El par de electrones no enlazante del átomo de nitrógeno puede ceder densidad electrónica a los orbitales *d* vacíos del átomo de silicio. Si dicho par de electrones establece interacción con el centro metálico, la retrodonación hacia los orbitales *d* del átomo de silicio se verá reducida. De esta manera el átomo de silicio posee menor densidad electrónica, haciendo que el desplazamiento de RMN-<sup>29</sup>Si aumente, que puede justificarse por el mayor impedimento estérico que ejerce el grupo *bis(trimetilsililamido)* con respecto del grupo *bencilo*.

En el capítulo 2 se ha introducido las técnicas de difusión como herramienta para conocer el comportamiento en disolución de un determinado compuesto. Por ello, para obtener más información sobre el comportamiento en disolución del compuesto **20**, se ha aplicado la misma técnica a su estudio. Al igual que en los compuestos con ligandos *fenilazonaftoxo* descritos en el capítulo anterior, se ha utilizado el método de los patrones internos. De la misma manera que en los casos anteriores, se mezclan en un tubo de RMN con cierre de teflón el compuesto **20** junto con tetrametilsilano (TMS), 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno (TPhN) y un dendrímero tipo carbosilano (DEN, ver capítulo 6). Se mide el coeficiente de difusión de los cuatro compuestos y, una vez obtenidos, se representa

gráficamente Log D vs Log M<sub>m</sub> (Figura 29) y los valores con los que se ha realizado se resumen en la tabla 11.



**Figura 29:** Log D vs Log Mm de **20**.

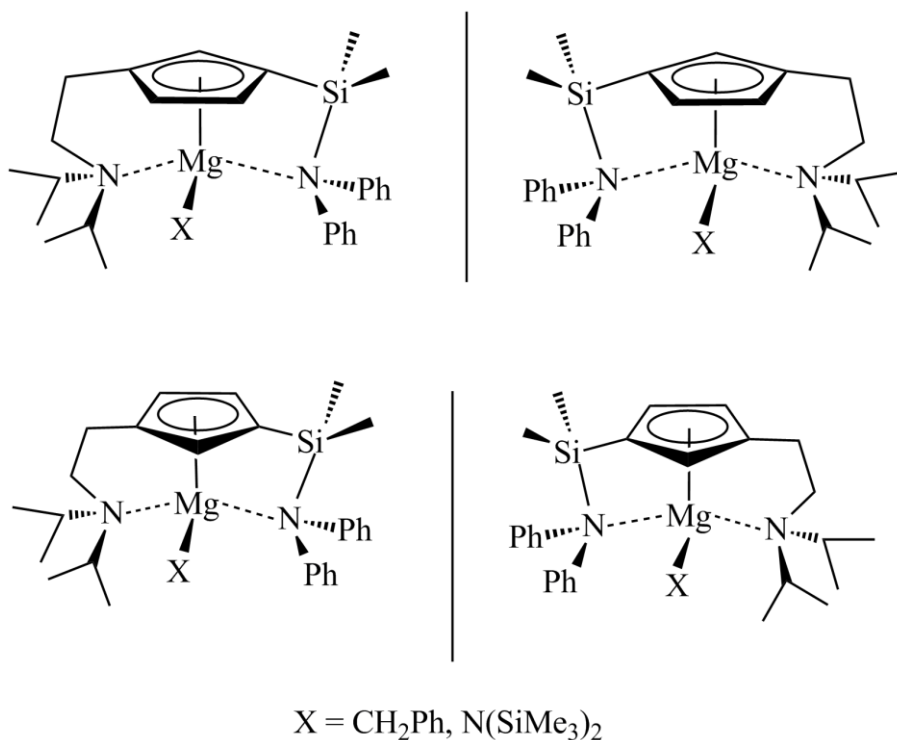
**Tabla 11:** datos de D, Log D, M<sub>m</sub> y Log M<sub>m</sub> de los patrones y **20**.

Compuesto	$10^{-10} D \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	Log D	M <sub>m</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	Log M <sub>m</sub>
SiMe <sub>4</sub>	20,6	-8,6868	88,22	1,9455
TPhN	6,36	-9,1965	432,53	2,6360
DEN	2,57	-9,5897	1424,23	3,1536
<b>20</b>	5,84	-9,2334	478,25	2,6797

Los datos se ajustan bien a una regresión lineal, dado que R<sup>2</sup> es 0,9999 y la ecuación de la recta de calibrado que se obtiene es  $y = -0,947x - 7,2317$ . El compuesto **20** presenta un valor de difusión de  $5,84 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , interpolando el valor de Log D (-9,2334) en la recta de calibrado se obtiene un valor de Log M<sub>m</sub> de 2,6797 y un valor de M<sub>m</sub> de 478,25 g mol<sup>-1</sup>. El valor teórico que presentaría **20** con una molécula de THF coordinada es 604,93 g mol<sup>-1</sup>, mientras que el compuesto sin THF coordinado tiene un valor de peso molecular de 532,92 g mol<sup>-1</sup>. Por tanto, el valor de M<sub>m</sub> obtenido por difusión se acerca más al teórico (10 % error vs 21 %) si se considera que **20** no presenta THF coordinado en su estructura, por tanto, en disolución

de  $C_6D_6$  **20** se encuentra, en su mayoría, sin THF coordinado. Si se comparan los resultados obtenidos con los observados en el espectro de RMN- $^1H$ , en el que las señales atribuidas a la molécula de THF aparecen como singletes anchos, se puede concluir que en disolución las moléculas de THF forman parte de un equilibrio de coordinación-descoordinación desplazado hacia la formación de **20** sin THF coordinado. Además, el valor de peso molecular de **20** sólo puede ser obtenido si dicho compuesto presenta unidades mononucleares en disolución.

Si en disolución los compuestos **20** y **21** no presentan una molécula de THF coordinada, alrededor de los centros de magnesio existe una geometría pseudotetraédrica, lo que conduce a que en la molécula existan dos centros estereogénicos. Por un lado, las dos caras del anillo ciclopentadienilo son enantiotópicas y por el otro, los átomos de magnesio presentan una geometría tetraédrica con los cuatro sustituyentes distintos, siempre y cuando los grupos diisopropilamino y difenilamino hemilábiles se coordinen al centro metálico. Por tanto, para un mismo isómero 1,2 o 1,3, se podrían obtener cuatro esteroisómeros distintos, obtenidos como dos parejas de enantiómeros, que se detallan en la figura 30.



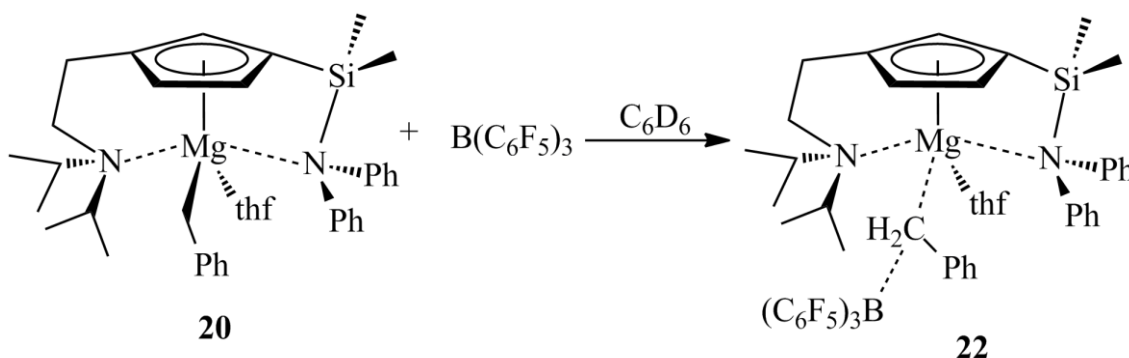
**Figura 30:** posibles isómeros de **20** y **21**.

De las dos parejas de enantiómeros hay dos que están más favorecidas. Los dos enantiómeros representados en la figura 30 abajo presentan una estructura con mayor tensión estructural, puesto que los átomos de nitrógeno deben colocarse en la parte de atrás del centro metálico. Sin embargo, los átomos de silicio y carbono del puente se unen al anillo ciclopentadienilo por la parte delantera del anillo. Debido a las limitaciones estructurales que impone los puentes alquilo y sililo esta geometría es más difícil de alcanzar. En los enantiómeros representados en la parte de arriba de la figura 30 la limitación anterior no ocurre y la unión entre los puentes sililo y alquilo al anillo ciclopentadienilo tienen la orientación adecuada para que los átomos de nitrógeno se coordinen al centro metálico de tal forma que formen una geometría tetraédrica. Esta explicación está de acuerdo con las geometrías encontradas en otros compuestos ciclopentadienilo doblemente funcionalizados encontrados en la bibliografía<sup>5d,16a,16c,22b</sup> y que han sido detalladas en la introducción del presente capítulo. La falta de muestras válidas para ser estudiadas por difracción de rayos X de monocristal impide conocer la estructura que presentan los compuestos en estado sólido, así como la geometría exacta de la molécula. Sin embargo, de acuerdo con el estudio estructural y las conclusiones comentadas a lo largo de este apartado se propone que los compuestos **20** y **21** en disolución de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> presentan una disposición estructural en la cual una molécula de THF se encuentra en un equilibrio de coordinación-descoordinación desplazado hacia la formación del compuesto sin THF coordinado al centro metálico.

Por otra parte, en el análisis elemental, que nos da información de la composición en estado sólido del compuesto objeto de estudio, observamos que en estado sólido los compuestos **20** y **21** se obtienen con una molécula de THF coordinada al centro metálico.

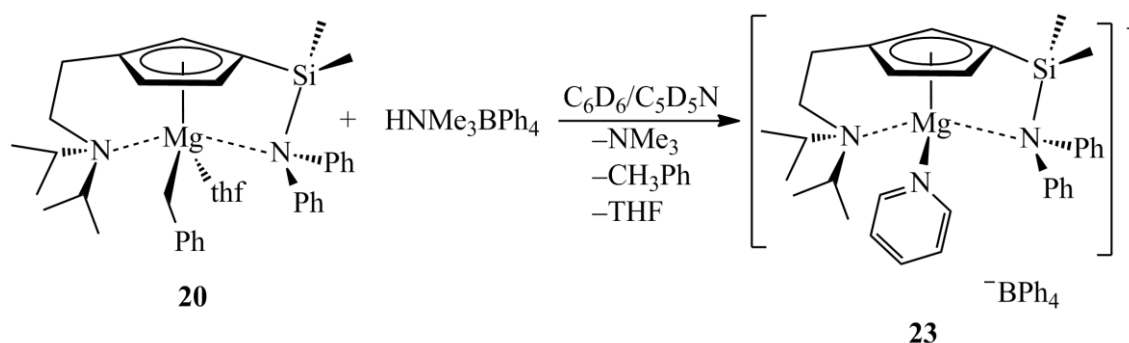
### 3.3.3 Síntesis de los compuestos catiónicos de magnesio $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})][\text{BzB(C}_6\text{F}_5)_3]$ (22) y $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}][\text{BPh}_4]$ (23).

El compuesto **20** se ha empleado como reactivo de partida para preparar los derivados catiónicos de magnesio. Debido a la gran inestabilidad frente a la humedad que presentan los derivados catiónicos sólo se ha podido estudiar su formación mediante resonancia magnética nuclear, pues los intentos de aislar dichos derivados conducen a su descomposición por hidrólisis. Cuando el compuesto de magnesio **20** se hace reaccionar con tris(pentafluorofenil)borano a temperatura ambiente en  $\text{C}_6\text{D}_6$  como disolvente, se obtiene un aceite rojo que precipita en el medio de reacción, formándose una bicapa. En el esquema 13 se ilustra la formación del compuesto  $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})][\text{BzB(C}_6\text{F}_5)_3]$  (22).



**Esquema 13:** formación del compuesto **22**.

Cuando el derivado bencilo de magnesio **20** se trata con una sal de amonio como tetrafenilborato de trimetilamonio se genera la especie catiónica  $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}][\text{BPh}_4]$  (23) por protólisis del grupo bencilo (Esquema 14). En la reacción se forman tolueno y trimetilamina como subproductos. El compuesto **23** precipita en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , formándose un sólido blanco en el medio de reacción. Para poder seguir la formación del compuesto **23** por resonancia magnética nuclear se añaden unas gotas de piridina deuterada, lográndose la disolución del compuesto.



**Esquema 14:** formación del compuesto **23**.

### 3.3.4 Caracterización espectroscópica de **22** y **23**.

La formación de los compuestos catiónicos **22** y **23** se comprueba mediante RMN- $^1\text{H}$  y, en el caso de **22**, RMN- $^{19}\text{F}$ . En ambos casos se observa la desaparición de las señales atribuidas al precursor **20**. Los datos de desplazamiento químico de protón de ambos compuestos se resumen en la tabla 12. La formación de los compuestos se comprueba por la presencia de un patrón de señales debidas al ligando ciclopentadienilo funcionalizado y por la desaparición de las señales debidas al grupo bencilo unido al centro metálico.

En el complejo catiónico **22** se observa una sola señal debida al grupo  $\text{CH}_2$  del fragmento bencilo, que aparece como un singlete ancho a 3,39 ppm, mientras que en el precursor **20** los dos protones de dicho grupo son diastereotópicos. Además, se observan tres señales que se asignan a los protones del anillo ciclopentadienilo y, por tanto, dicho anillo permanece coordinado al centro metálico. En el compuesto **22**, que no necesita piridina para solubilizarse, se puede observar la presencia de THF coordinado al átomo de magnesio, pues se observan dos señales a 3,08 y 2,80 ppm para los protones de los grupos  $\text{CH}_2$  unidos al átomo de oxígeno, integrando cada una de ellas para dos protones. Los otros cuatro protones de la molécula de THF coordinada se observan como un multiplete a 1,15 ppm, por tanto, el número y multiplicidad de las señales de esta molécula en **22** indica que la interacción entre el centro metálico y la molécula de THF es fuerte. Sin embargo, en el precursor **20**, la molécula de THF participa en un proceso dinámico en el que, en disolución, se encuentra mayoritariamente



descoordinado del centro metálico, como se ha detallado en la sección anterior. En el espectro de **22** se observan dos multipletes a 1,93 y 1,82 ppm, que integran para un protón cada uno y que son atribuidos a los protones  $CHMe_2$  de los grupos *isopropilo*. En los compuestos **20** y **21** los dos protones se observan como una única señal, por lo que en el compuesto catiónico **22** el giro en el enlace entre el átomo de carbono del puente etilo y el grupo *diisopropilamino* es menos favorable y, por tanto, la interacción entre el centro metálico y el átomo de nitrógeno es más intensa.

La formación de **22** también se puede seguir por RMN- $^{19}F$ . Las señales de los grupos pentafluorofenilo aparecen a -130,4, -162,3 y -166,6 ppm, con una intensidad 2:1:2 respectivamente y la diferencia de desplazamiento entre los átomos de flúor que se encuentran en posición relativa *meta* y *para* es 4,2 ppm. Dado que este valor es mayor de 3,5 ppm, se puede concluir que **22** es un par iónico de contacto.<sup>40</sup> Por tanto, el grupo bencilo interacciona de forma simultánea con el centro metálico y el átomo de boro, como se puede apreciar en el esquema 13. La situación de enlace observada se ha descrito previamente en compuestos ciclopentadienilo doblemente funcionalizados de titanio y circonio,<sup>41</sup> tanto en disolución como en estado sólido.

**Tabla 12:** datos de desplazamiento de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  de **22** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) y **23** ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ).

Asignación	<b>22</b>	<b>23</b>
	$^1\text{H}$	$^{19}\text{F}$
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	7,22 (d, 2H)	7,12-6,94 (m, 2H) 6,87-6,81 (m, 8H)
	7,03 (m, 4H)	
	6,85 (m, 4H)	
$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	7,03 (m, 2H)	7,80 (m, 5H) 7,50 (d, 2H) 7,31 (t, 2H) 7,23 (t, 1H) 7,12-6,94 (m, 10H)
	6,85 (m, 3H)	
$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	6,36 (m, 1H)	6,62 (m, 1H) 6,47 (m, 1H) 6,24 (m, 1H)
	5,97 (m, 1H)	
	5,88 (m, 1H)	
$\text{OCH}_2\text{CH}_2$	3,08 (m, 2H)	2,99-2,95 (m, 2H)
	2,80 (m, 2H)	
$\text{OCH}_2\text{CH}_2$	1,15 (m, 4H)	
$\text{NCHMe}_2$	1,93 (m, 1H)	2,58 (m, 2H)
	1,82 (m, 1H)	
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$	2,34 (m, 2H)	2,88 (m, 2H)
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$	2,28 (m, 2H)	
$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	3,39 (s, 2H)	
$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	0,50-0,45	0,98 (m, 12H)
	(m, 12H)	
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	0,34 (s, 3H)	1,02 (s, 3H) 1,00 (s, 3H)
	0,13 (s, 3H)	
$\text{C}_6\text{F}_5$		-130,4
		-162,3
		-166,6

En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto **23** se observa la formación de tolueno y trimetilamina, lo que confirma la protólisis del grupo bencilo, mientras que las señales de los protones del anillo ciclopentadienilo

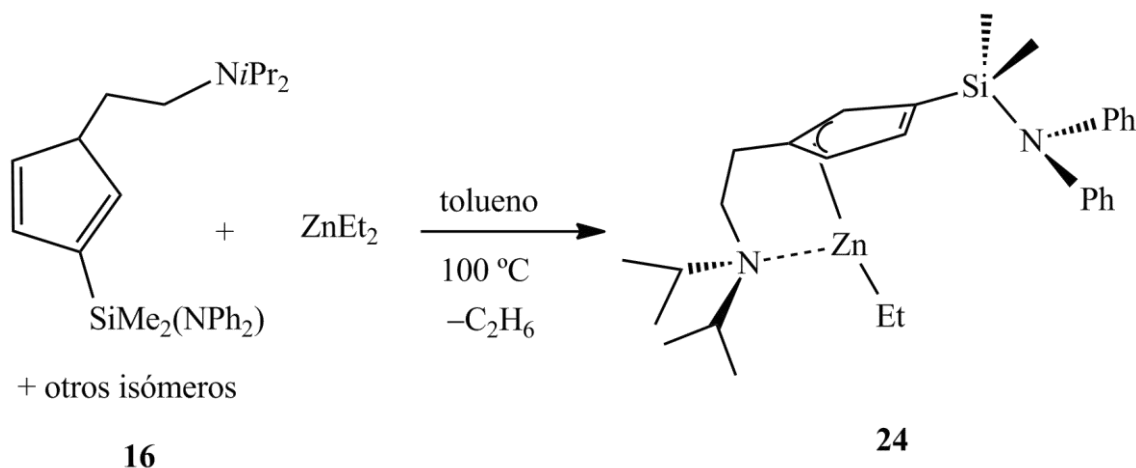
aparecen a 6,62, 6,47 y 6,24 ppm respectivamente. Por otra parte, en el espectro de **23** el desplazamiento de las señales de la molécula de THF coincide con las del THF sin coordinar,<sup>39</sup> puesto que la piridina presente en el medio de reacción desplaza al THF de la esfera de coordinación del metal.

Los desplazamientos de las señales del ligando ciclopentadienilo en **23** aparecen a campos más bajos que las correspondientes del compuesto **22**, tal y como se pone de manifiesto en la tabla 12, debido a que ambos compuestos son de naturaleza distinta. El compuesto **22** es un par iónico de contacto, pues el grupo bencilo no se encuentra totalmente separado de la esfera de coordinación del metal. Sin embargo, en **23** el grupo bencilo se transforma en tolueno, que tiene una capacidad coordinativa muy débil y, además, el grupo tetrafenilborato presenta una baja capacidad coordinativa. Por ello, en el compuesto **23** el catión y el anión se encuentren totalmente disociados en disolución, situación que se ha observado con anterioridad en otros compuestos catiónicos de magnesio publicados en la bibliografía.<sup>42</sup> Como consecuencia de lo anterior, el átomo de magnesio en **23** es muy deficitario electrónicamente y, para compensarlo, se produce una mayor interacción entre el ligando y el metal. De esta manera disminuye la densidad electrónica que poseen los protones del ligando y, por tanto, aumenta el desplazamiento químico que presentan en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H.

### 3.4 Síntesis de compuestos de cinc.

#### 3.4.1 Síntesis de $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}\text{Et}]$ (24).

Para preparar los derivados de cinc se ha seguido la ruta sintética descrita para los compuestos de magnesio **20** y **21**. Mediante reacción ácido-base entre el precursor del ligando **16** y un reactivo metálico adecuado se consigue la deprotonación del primero y, en consecuencia, la formación del derivado monociclopentadienilo de cinc. Como reactivo metálico de partida se emplea dietilcinc, ya que presenta varias ventajas. Se encuentra disponible comercialmente y, además, el producto secundario que genera en la reacción es etano, que es volátil y por tanto fácilmente eliminable del medio de reacción. Los enlaces Zn–C presentan un marcado carácter covalente, lo que los convierte en enlaces bastante inertes por lo que se debe aumentar la temperatura y tiempo de reacción respecto a las utilizadas en la síntesis de **20**, donde reaccionaba el enlace Mg–C. La reacción se lleva a cabo a 100 °C durante 72 horas empleando tolueno como disolvente y con un ligero exceso de dietilcinc (1:1,1 equivalentes, Esquema 15).



Esquema 15: síntesis del compuesto **24**.

El derivado heteroléptico  $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}\text{Et}]$  **24**, se obtiene como único producto de reacción y, en estas condiciones tan severas, no se observa la presencia de los correspondientes derivados homolépticos, lo que da idea de la gran

estabilidad de **24** frente al equilibrio de Schlenk. El compuesto **24** se aísla como un sólido blanco tras cristalizarlo en la mínima cantidad de *n*-hexano a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  con un rendimiento moderado (60%) siendo muy soluble en THF y en disolventes aromáticos.

### 3.4.2 Caracterización del compuesto **24**.

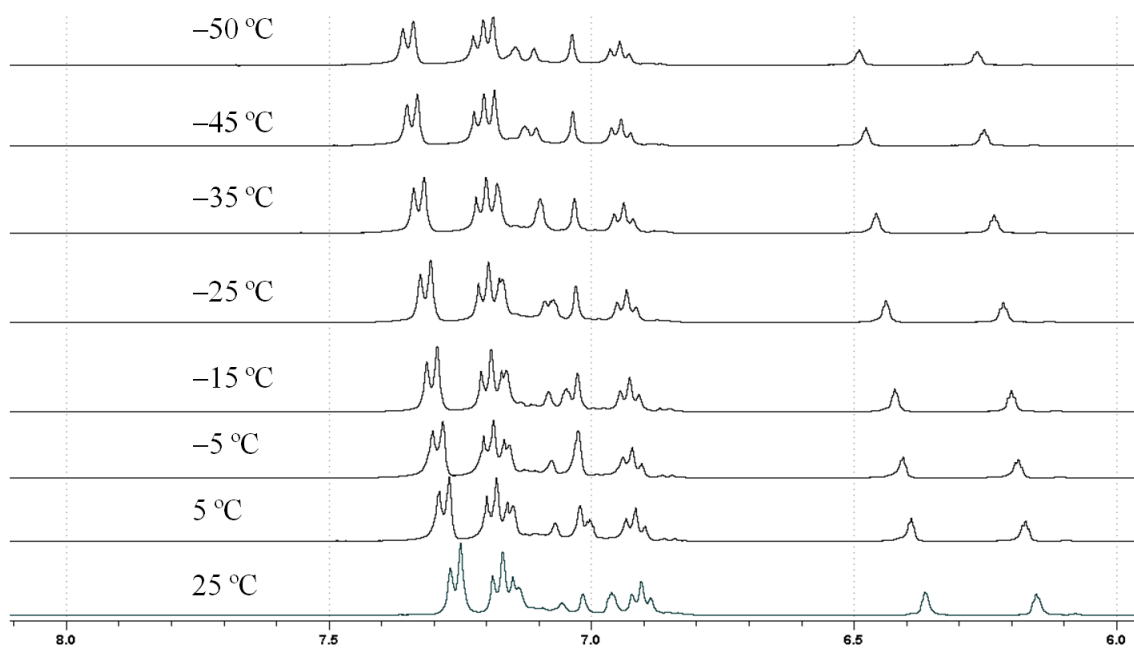
El compuesto **24** se ha caracterizado por análisis elemental y los valores obtenidos de tanto por ciento de C, H y N coinciden con los valores teóricos. Además, se ha caracterizado espectroscópicamente mediante RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$ . Los datos de desplazamiento de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se muestran en la tabla 13. En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  la formación de **24** se comprueba por la presencia de tres señales debidas a los protones del anillo ciclopentadienilo doblemente funcionalizado, que aparecen como multipletes a 7,02, 6,38 y 6,18 ppm respectivamente. Los valores de desplazamiento son superiores a los encontrados en el derivado bencilo de magnesio **20** (Tabla 6), que puede justificarse por la mayor electronegatividad del átomo de cinc con respecto al de magnesio.

**Tabla 13:** valores de desplazamiento de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de **24** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

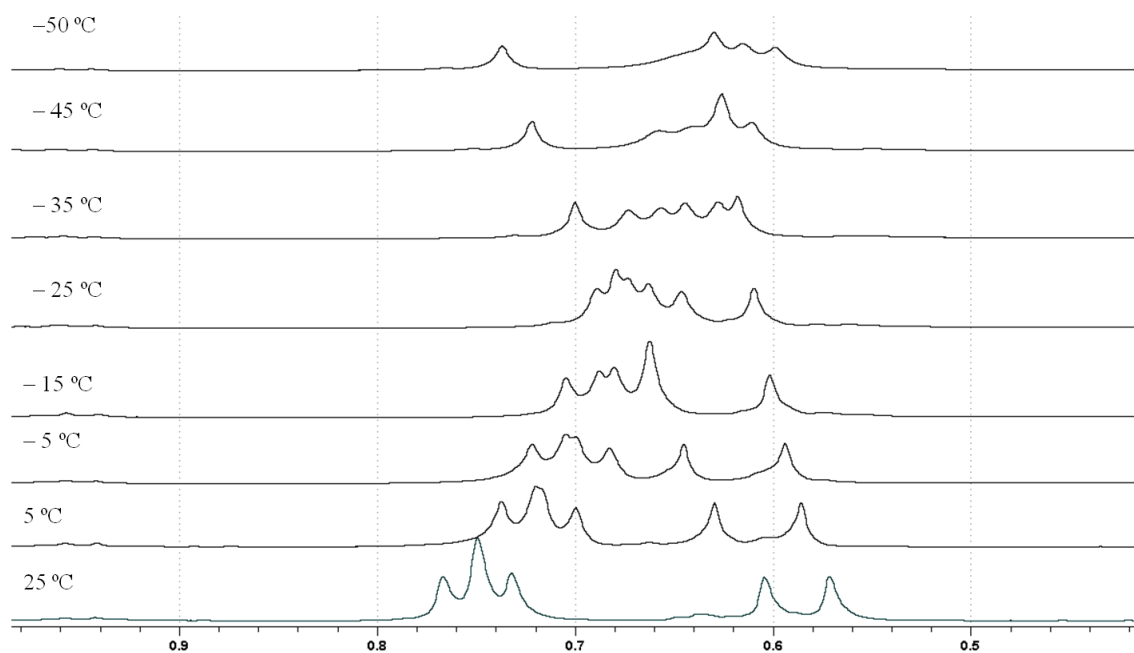
Asignación	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}$
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	7,28 (m, 4H)	149,7; 129,2; 129,1
	7,17-7,10 (m, 4H)	128,9; 127,6; 127,1
	6,88 (t, 2H)	125,16; 125,1; 124,8
		121,6
$\text{C}_5\text{H}_3$	7,02 (m, 1H)	123,2; 123,1; 109,3 107,1; 103,8
	6,38 (m, 1H)	
	6,18 (m, 1H)	
$\text{NCHMe}_2$	2,72-2,67 (m, 2H)	49,6
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$	2,37 (m, 2H)	26,6
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$	2,17 (m, 2H)	44,0
$\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,22 (t, 3H)	13,6
$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	0,67 (m, 12H)	19,6; 19,4
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	0,62 (s, 3H)	1,9, 1,5
	0,59 (s, 3H)	
$\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,11 (m, 1H)	-2,1
	-0,04 (m, 1H)	

Los grupos metilo unidos al átomo de silicio aparecen como dos señales a 0,62 y 0,59 ppm que integran para tres protones cada una. La formación del compuesto heteroléptico se confirma por la observación de las señales debidas a los protones del grupo etilo. Los protones  $\text{CH}_3$  aparecen como un triplete a 1,22 ppm, mientras que los protones  $\text{CH}_2$  son diastereotópicos y se observan como dos multipletes a 0,11 y -0,04 ppm.

Los ligandos ciclopentadienilo funcionalizados tienen tendencia a dar procesos fluxionales.<sup>35,43</sup> Para evaluar la posible participación del anillo ciclopentadienilo en un proceso fluxional se ha llevado a cabo un estudio de RMN- $^1\text{H}$  de **24** a temperatura variable en el intervalo de 25-(-50) °C empleando tolueno deuterado como disolvente. En las figuras 31 y 32 se representan los espectros obtenidos en estos experimentos en las regiones 8-6 y 1-0,5 ppm respectivamente.



**Figura 31:** espectros de RMN- $^1\text{H}$  (tolueno- $d_8$ ) del compuesto **24** en la región 8-6 ppm.



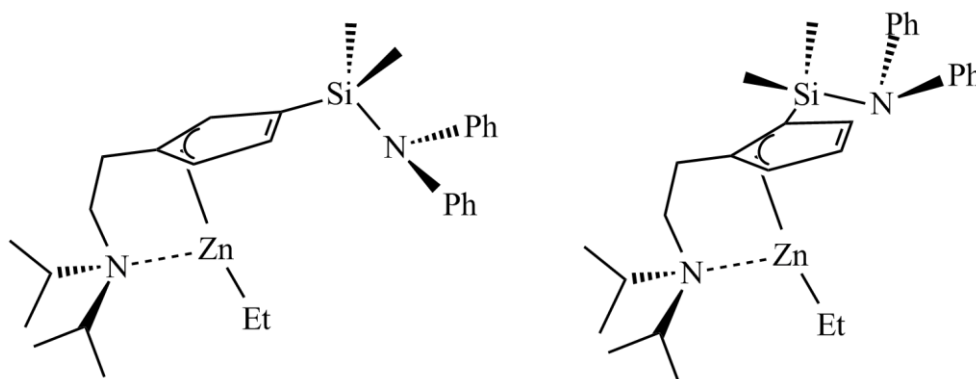
**Figura 32:** espectros de RMN- $^1\text{H}$  (tolueno- $d_8$ ) del compuesto **24** en la región 1-0,5 ppm.

El desplazamiento y la forma de la señal correspondiente a los grupos metilo del fragmento diisopropilamino varían considerablemente conforme descende la temperatura. De esta forma, la señal se ensancha y a  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  se pueden observar cuatro señales para los cuatro grupos metilo, aunque en el intervalo de temperaturas en las que se lleva a cabo el experimento no se observa la coalescencia de las señales. Al bajar la temperatura la rotación del grupo diisopropilamino se hace más lenta y se dificulta el proceso de descoordinación de dicho grupo al centro metálico, giro y posterior coordinación, lo que provoca que las señales se ensanchen. Sin embargo las señales de los protones de los grupos fenilo apenas varían, por tanto, incluso a baja temperatura, existe rotación libre del grupo difenilamino. La conclusión de este comportamiento es que la interacción entre el grupo difenilamino y el centro metálico es muy débil o, incluso, inexistente.

Los desplazamientos de RMN- $^{13}\text{C}$  de **24** se recogen en la tabla 13. Se pueden observar dos grupos de señales claramente diferenciados para los desplazamientos de los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo. Por un lado se observan dos señales en el entorno de 123 ppm (123, 2 y 123,1 ppm) y por otro lado hay tres señales a campo más alto a 109,3, 107,1 y 103,8 ppm. La formación del compuesto heteroléptico también puede comprobarse mediante RMN- $^{13}\text{C}$ , puesto que las señales del grupo etilo unido al centro metálico aparecen a 13,6 y  $-2,1$  ppm para los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  respectivamente.

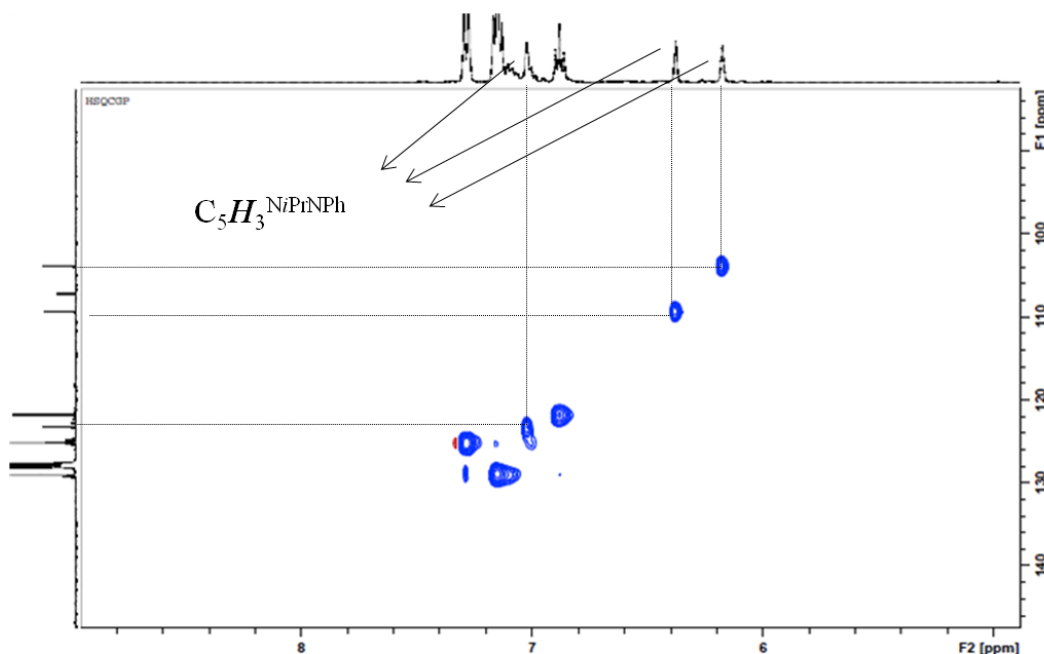
Los complejos con ligandos ciclopentadienilo doblemente funcionalizados pueden presentar dos isómeros distintos, dependiendo de la disposición relativa de los sustituyentes dentro del anillo. De esta forma, pueden obtenerse los isómeros con los sustituyentes en posiciones 1,3 o 1,2, tal y como se ilustra en la figura 33.





**Figura 33:** posibles isómeros 1,3 (izquierda) y 1,2 (derecha) del compuesto **24**.

Sin embargo, en los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de **24** se observa un juego de señales, por lo que sólo se forma uno de los dos posibles isómeros. Para conocer cuál de los dos isómeros se ha formado se recurre a espectros bidimensionales de HMBC y HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , al igual que en el caso del derivado de magnesio **20**.

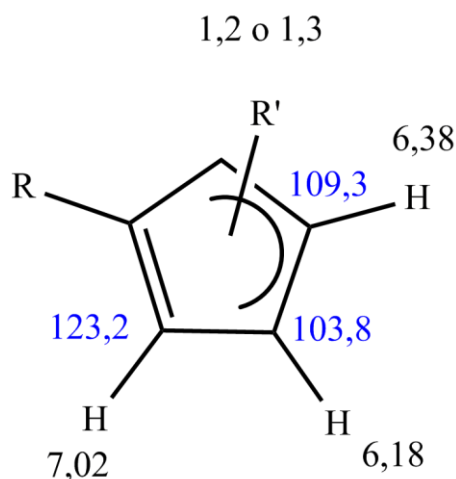


**Figura 34:** experimento HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de **24**.

Los datos del espectro de HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  permiten conocer los desplazamientos de los átomos de carbono directamente unidos a protones. En la tabla 14 se pueden ver las señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  entre las que existe correlación directa y en la figura 34 puede observarse el espectro HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  obtenido. Los desplazamientos de los átomos de carbono del anillo unidos a protones son 123,2, 109,3 y 103,8 ppm.

**Tabla 14:** señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de **24** entre las que existe correlación directa.

$\delta ^1\text{H}$	$\delta ^{13}\text{C}$
7,02	123,2
6,38	109,3
6,18	103,8



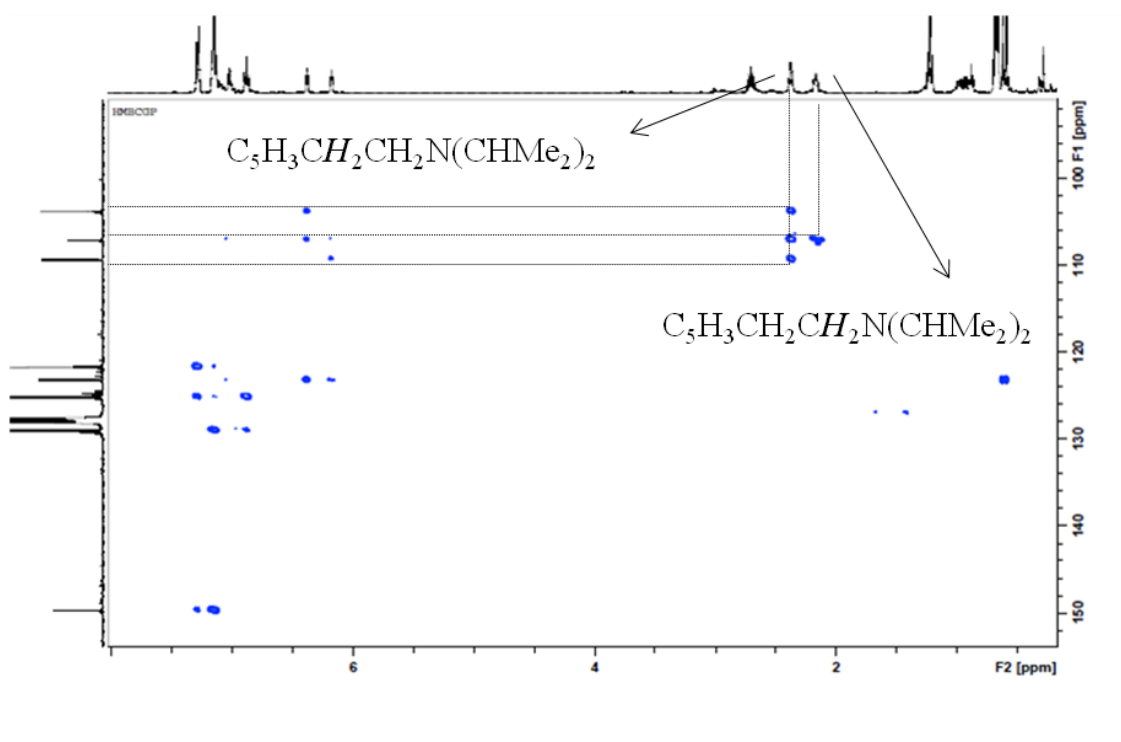
**Figura 35:** desplazamientos de RMN- $^1\text{H}$  (negro) y  $^{13}\text{C}$  (azul) de átomos de protón y carbono del anillo ciclopentadienilo unidos a través de un enlace del compuesto **24**.

Para poder conocer cuál de los dos posibles isómeros de **24** se realiza un espectro de HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , que se ilustra en la figura 35. Los protones del grupo  $\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CHMe}_2)_2$  presentan correlación con el átomo de carbono que resuena a 107,1 ppm (Tabla 15), por lo tanto, esta señal corresponde al carbono del anillo que se une al puente alquilo. Por otro lado, los protones del grupo  $\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CHMe}_2)_2$  presentan correlación con los carbonos cuyos desplazamientos son 103,8, 107,1 y 109,3 ppm (Tabla 15). Dichos desplazamientos corresponden al átomo de carbono

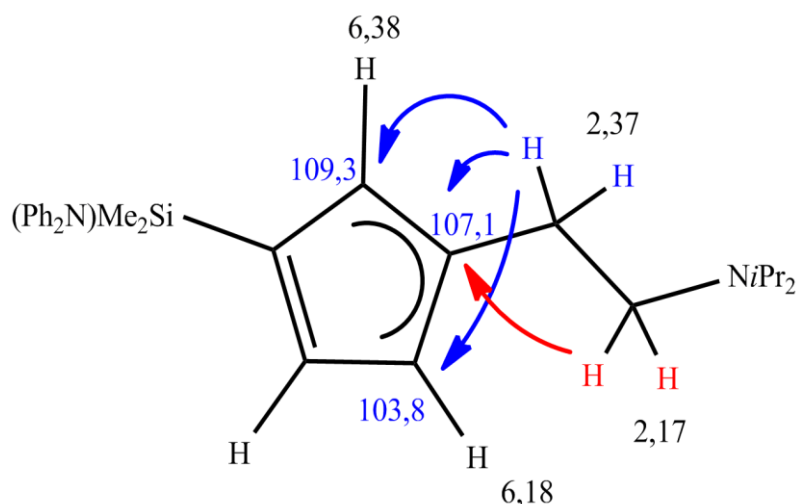
unido al grupo alquilo y a átomos de carbono del anillo unidos a protón. Las correlaciones observadas se señalan en forma de flechas en la figura 37.

**Tabla 15:** señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de **24** entre las que existe correlación indirecta.

Asignación	$\delta\ ^1\text{H}$	$\delta\ ^{13}\text{C}$
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	0,62; 0,59	123,1
		103,8
$\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CHMe}_2)_2$	2,37	107,1
		109,3
$\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CHMe}_2)_2$	2,17	107,1

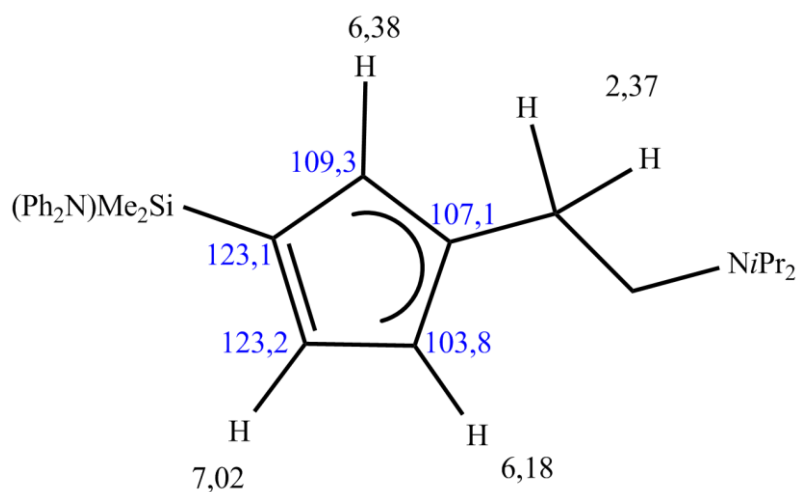


**Figura 36:** experimento HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de **24**.



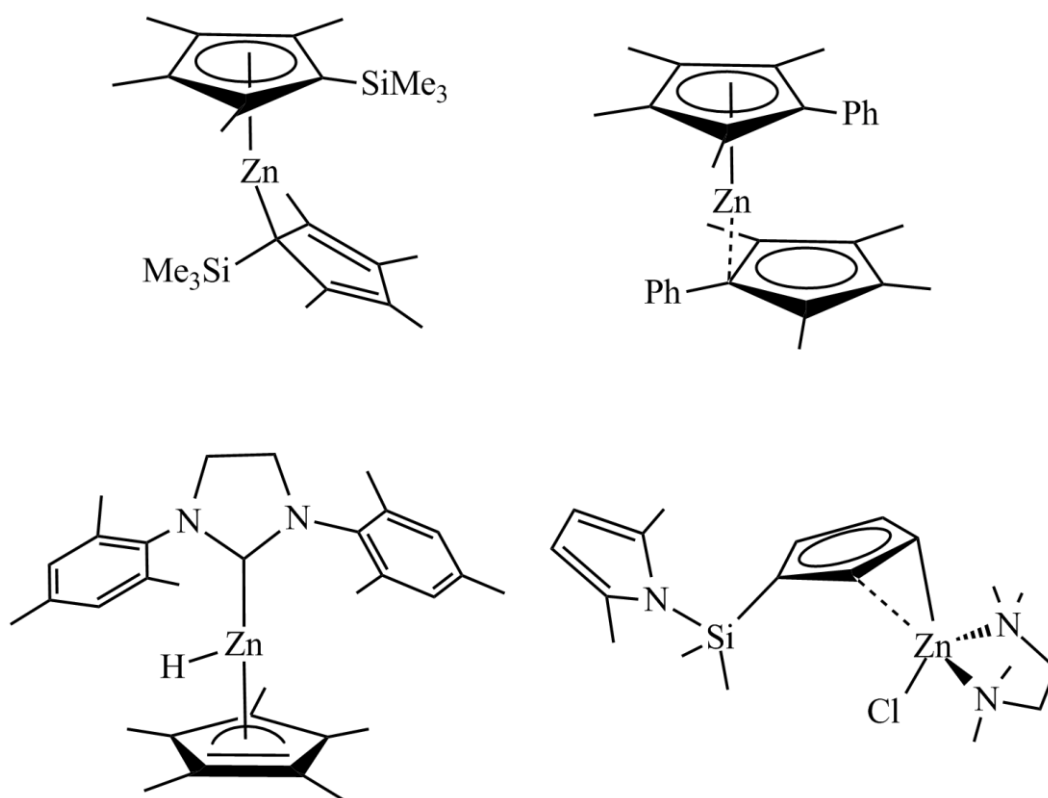
**Figura 37:** correlaciones a través de dos y tres enlaces entre los protones del puente alquilo y los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo de **24**.

Los espectros de HMBC y HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  observados sólo pueden darse si en **24** los sustituyentes del anillo se colocan en disposición 1,3 y, por tanto, en el derivado de cinc **24**, al igual que ocurre en el compuesto de magnesio **20**, se obtiene el isómero 1,3 como producto único. Además, existe correlación entre los protones de los grupos metilo unidos al átomo de silicio y el átomo de carbono que aparece a 123,1 ppm, por lo que esta señal corresponde al carbono unido al puente sililo, ya que los demás átomos de carbono del anillo se encuentran a más de tres enlaces. Por tanto, a partir de las conclusiones de los estudios anteriores, se pueden asignar inequívocamente los desplazamientos de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del anillo ciclopentadienilo del compuesto **24**, tal y como se recogen en la figura 38.



**Figura 38:** desplazamientos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de **24**.

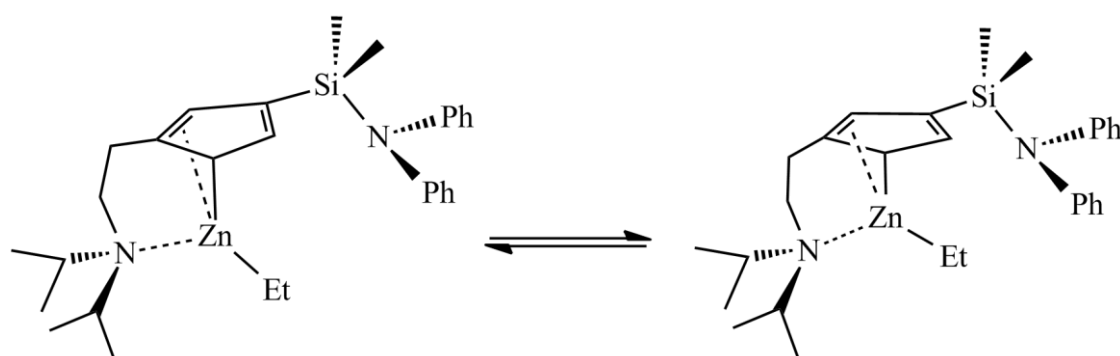
Como se ha descrito en la introducción de este capítulo, los compuestos que presentan enlaces entre ligandos ciclopentadienilo y átomos de cinc pueden generar una gran diversidad estructural. Además de la coordinación  $\eta^5(\pi)$  habitual para sistemas ciclopentadienilo unidos a metales de transición, el anillo ciclopentadienilo puede presentar otras disposiciones. En uno de los modos de coordinación alternativos, el centro metálico se puede unir al anillo a través de un único átomo de carbono. El enlace puede ser  $\eta^1(\sigma)$  si el átomo de carbono posee una hibridación  $sp^3$  y en el anillo de cinco miembros existen dos dobles enlaces localizados<sup>44</sup> o  $\eta^1(\pi)$  si en dicho átomo existe una hibridación  $sp^2$  y en el enlace existe cierta contribución  $\pi$ .<sup>29,45</sup> Además, también pueden encontrarse estructuras en las que dicha interacción es  $(\eta^2)^6$  o  $(\eta^3)^{46}$  (Figura 39).



**Figura 39:** algunos ejemplos de derivados ciclopentadienilo de cinc encontrados en la bibliografía que muestran la diversidad estructural de este tipo de compuestos.

En el espectro de RMN-<sup>13</sup>C del derivado de cinc **24** se observan cinco señales para los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo y según su

desplazamiento hay dos grupos de valores claramente diferenciados (Tabla 13 y Figura 38). La diferencia en los desplazamientos es menos acusada en los compuestos de metales alcalinos **17-19** y los derivados de magnesio **20** y **21**, tal y como puede observarse en las tablas 4 y 7. La disparidad observada es consecuencia de los distintos modos de coordinación del anillo ciclopentadienilo al centro metálico en este tipo de compuestos. Los desplazamientos de RMN- $^{13}\text{C}$  alrededor de 107 ppm son característicos de coordinación ( $\eta^5$ )<sup>47</sup> por lo que se propone que existe interacción directa entre los tres átomos de carbono que presentan desplazamientos próximos a 107 ppm y el centro metálico. Los desplazamientos de las otras dos señales a campo bajo (alrededor de 123 ppm) indican que entre los dos átomos de carbono existe un mayor carácter de doble enlace localizado.<sup>44a</sup> Por tanto, para el compuesto **24** se puede plantear una situación de enlace en la que el átomo de cinc interacciona con tres de los cinco átomos del anillo ciclopentadienilo, mientras que los otros dos permanecen sin coordinarse al centro metálico. El modo de enlace observado sería el resultado del equilibrio existente en disolución entre dos formas isómeras, fruto de un reordenamiento sigmatrópico dentro del anillo de cinco miembros (Esquema 16).



**Esquema 16:** distintas formas isómeras de **24**.

En las estructuras representadas en el esquema 16 el grupo difenilamino permanece sin coordinarse al centro metálico, tal y como se ha concluido a través de los estudios de RMN- $^1\text{H}$  a temperatura variable. Por otro lado, las dos formas del compuesto **24** representadas en el esquema 16 cumplirían la regla de los 18 electrones. Si el anillo ciclopentadienilo se coordina al centro metálico de forma  $\eta^3$  uno de los grupos dadores unidos al anillo

deben permanecer descoordinados. Por tanto, alrededor del centro metálico existe una geometría trigonal, tal y como ha sido observada previamente en otros compuestos de cinc con ligandos ciclopentadienilo funcionalizados<sup>35</sup> y con ligandos con átomos de oxígeno y nitrógeno dadores.<sup>46c,48</sup> La falta de muestras válidas para estudiar su estructura por difracción de rayos X de monocristal impide confirmar su estructura en estado sólido.

La caracterización de **24** se ha completado mediante RMN-<sup>29</sup>Si y <sup>15</sup>N, cuyos datos de desplazamiento se encuentran recogidos en la tabla 16. El desplazamiento de <sup>29</sup>Si es -6,8 ppm, que se encuentra a campos más bajos, comparado con los valores correspondientes a los derivados de magnesio **20** y **21** (-7,3 y -8,0 ppm, Tabla 10). Los desplazamientos de <sup>15</sup>N son 88,6 y 59,3 ppm para los átomos de nitrógeno de los grupos difenilamino y diisopropilamino respectivamente, mientras que en el derivado bencilo de magnesio **20** son 88,8 y 56,1 ppm. En el derivado bis(trimetilsililamido) **21** las señales aparecen a 87,8 y 56,1 ppm respectivamente. La señal del grupo diisopropilamino en **24** varía ligeramente hacia campos menores con respecto a las encontradas en **20** y **21**, por lo que en **24** hay un mayor grado de interacción entre el átomo de nitrógeno y el centro metálico.

**Tabla 16:** desplazamientos de <sup>29</sup>Si y <sup>15</sup>N de **24** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).

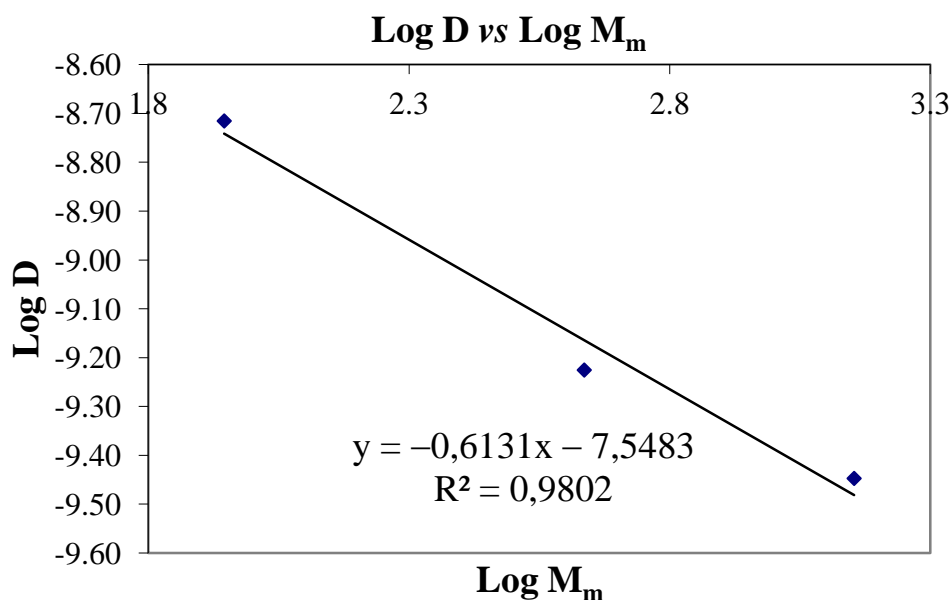
Asignación	<sup>29</sup> Si	<sup>15</sup> N
NPh <sub>2</sub>		88,6
NiPr <sub>2</sub>		59,3
SiMe <sub>2</sub>	-6,8	

Para lograr un mayor conocimiento del comportamiento del compuesto **24** en disolución, se ha realizado un experimento de difusión DOSY-<sup>1</sup>H. Para ello, se ha empleado el método de los patrones internos y las condiciones experimentales fueron las mismas que en el caso del derivado de magnesio **20**. Los patrones elegidos son tetrametilsilano (TMS), 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno (TPhN) y un dendrímero tipo carbosilano (DEN, ver capítulo 6). Los valores de D, Log D, M<sub>m</sub> y Log M<sub>m</sub> se resumen en la tabla 17.

**Tabla 17:** valores de D, Log D,  $M_m$  y Log  $M_m$  de **24**.

Compuesto	$10^{-10} D \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	Log D	$M_m \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	Log $M_m$
<b>SiMe<sub>4</sub></b>	19,3	-8,7151	88,22	1,9456
<b>TPhN</b>	5,95	-9,2252	432,53	2,6360
<b>DEN</b>	3,57	-9,4471	1424,23	3,1536
<b>24</b>	6,43	-9,1918	479,32	2,6806

Una vez obtenidos los valores de difusión se representa Log D vs Log  $M_m$  (Figura 40), y después de obtener la recta de calibrado, se interpola el valor de Log D para poder calcular el valor de Log  $M_m$  y, por tanto, el valor de peso molecular.


**Figura 40:** recta de calibrado del experimento de difusión de **24**.

Operando de este modo se obtiene un valor de  $M_m$  de 479,32 g mol<sup>-1</sup>, mientras que el valor teórico de las moléculas representadas en los esquemas 15, 16 y 17 es de 511,94 g mol<sup>-1</sup>. Los valores de peso molecular son lo suficientemente próximos como para considerar que el complejo **24** es una unidad mononuclear en disolución.

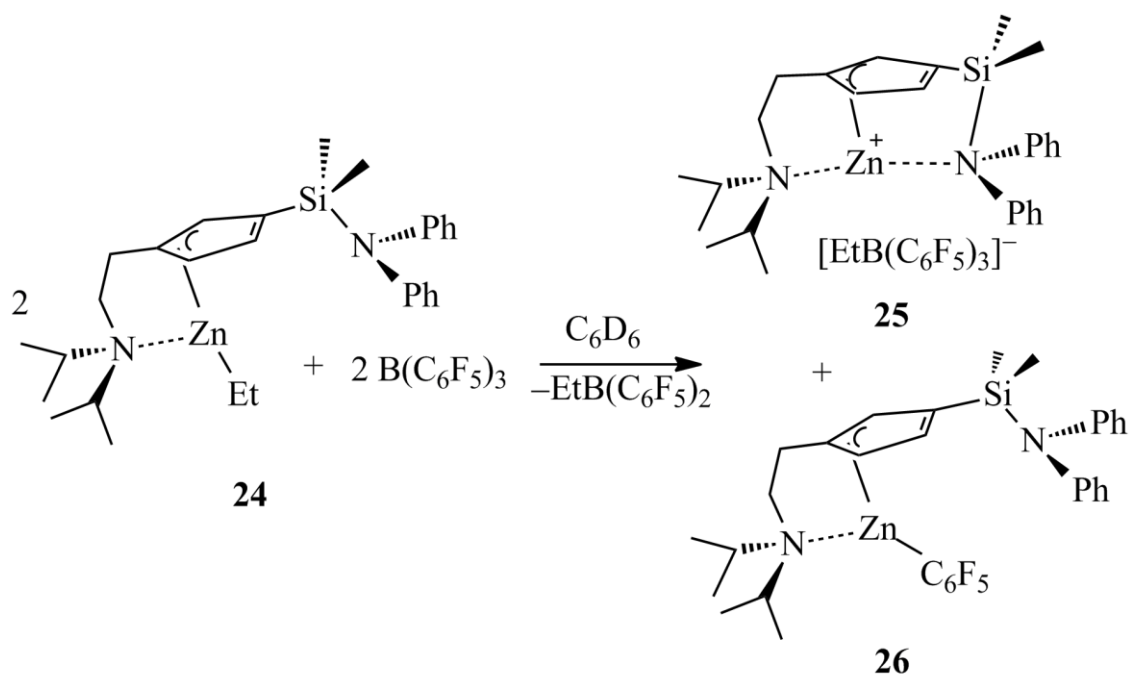


### 3.4.3 Síntesis y caracterización de compuestos catiónicos de cinc

$[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}][\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{EtB(C}_6\text{F}_5)_3$  (**25**),  $\text{BPh}_4$  (**27**)) y neutro  $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}(\text{C}_6\text{F}_5)]$  (**26**).

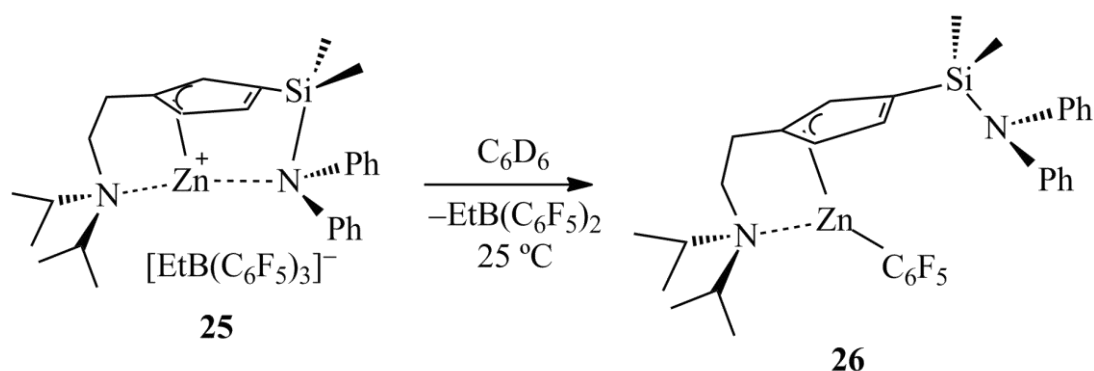
Los derivados catiónicos de cinc  $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}][\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{EtB(C}_6\text{F}_5)_3$  (**25**),  $\text{BPh}_4$  (**27**)) se preparan por reacción del compuesto **24** con tris(pentafluorofenilborano) o tetrafenilborato de trimetilamonio respectivamente. Los productos de ambas reacciones sólo pueden ser identificados por RMN dado que los intentos realizados de aislar y purificar dichos compuestos han resultado infructuosos. En ambos casos los productos son demasiado sensibles al oxígeno y a la humedad como para ser aislados y caracterizados por análisis elemental.

Cuando el derivado **24** se trata con tris(pentafluorofenilborano) en  $\text{C}_6\text{D}_6$  el color de la disolución cambia rápidamente de incoloro a amarillo intenso. Cuando la mezcla de reacción se analiza por RMN- $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  se observan unos espectros muy complicados en los que se puede apreciar una mezcla de dos compuestos en proporción (6:1). El compuesto mayoritario se puede asignar como el complejo catiónico **25**, mientras que el compuesto minoritario se identifica como el complejo neutro  $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}(\text{C}_6\text{F}_5)]$  **26** que se forma como resultado de la transferencia de un grupo  $(\text{C}_6\text{F}_5)^-$  al derivado catiónico **25** (Esquema 17).



**Esquema 17:** reacción de **24** con  $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$  para dar los compuestos **25** y **26**.

La disolución amarilla de la mezcla de compuestos **25** y **26** a temperatura ambiente se transforma con el tiempo en una disolución de color rosa pálido como consecuencia de la transformación completa de **25** en **26** (Esquema 18). La transferencia del grupo  $(\text{C}_6\text{F}_5)^-$  al centro metálico encontrada en el derivado **25** ha sido observada en otros compuestos catiónicos de cinc con ligandos ciclopentadienilo funcionalizados con grupos mesitilo.<sup>6</sup>



**Esquema 18:** transformación de **25** en **26**.

Como se ha indicado, las reacciones se han seguido por de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  y los desplazamientos hallados en los experimentos se recogen en la tabla 18.

**Tabla 18:** datos de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  de **25** y **26**.

Asignación	<b>25</b>		<b>26</b>	
	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{19}\text{F}$	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{19}\text{F}$
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	6,90 (m, 10H)		7,10 (m, 8H) 6,87 (m, 2H)	
$\text{C}_5\text{H}_3$	6,25 (m, 1H)		6,95 (m, 1H)	
	6,15 (m, 1H)		6,43 (m, 1H)	
	5,92 (m, 1H)		6,18 (m, 1H)	
$\text{NCHMe}_2$	2,56 (m, 2H)		2,63 (m, 2H)	
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$	2,44 (m, 2H)		2,40 (m, 2H)	
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$	2,29-2,26 (m, 2H)		2,19 (m, 2H)	
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,96 (s, 2H)			
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,24 (t, 3H)			
$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	0,66 (m, 12H)		0,65 (m, 12H)	
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	0,36 (s, 3H)		0,32 (s, 3H)	
	0,28 (s, 3H)		0,18 (s, 3H)	
$\text{C}_6\text{F}_5$		-131,1		-112,6
		-163,9		-147,2
		-166,4		-160,8

La formación de **25** en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  se comprueba por la presencia de las señales debidas al anión  $[\text{EtB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ,<sup>49</sup> pues los protones del grupo  $\text{CH}_2$  del anión  $[\text{EtB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  aparecen a 1,96 ppm como una señal ancha que integra para dos protones, mientras que el grupo  $\text{CH}_3$  aparece como un triplete a 1,24 ppm. Las señales de los protones del anillo ciclopentadienilo aparecen a campos mayores, comparadas con las del compuesto neutro **24**, dado el mayor carácter iónico de **25** con respecto a **24**.

En el espectro de RMN- $^{19}\text{F}$  se observan tres señales a -131,1, -163,9 y -166,4 ppm con una intensidad 2:1:2 respectivamente, que corresponden a

los átomos de flúor de los anillos  $C_6F_5$  en posición relativa *orto*, *para* y *meta* con respecto al átomo de carbono unido al de boro. Siguiendo el mismo criterio empleado en el compuesto catiónico de magnesio **22**, la diferencia de desplazamiento entre los átomos de flúor situados en posiciones *para* y *meta* nos indica que el compuesto **25** es un compuesto iónico totalmente dissociado. La baja estabilidad que presenta este compuesto impide caracterizarlo mediante RMN- $^{13}C$ ,  $^{15}N$  y  $^{29}Si$ , debido a los largos tiempos de adquisición que requieren este tipo de experimentos.

La naturaleza neutra del compuesto **26** se comprueba por la presencia de  $EtB(C_6F_5)_2$  en los espectros de RMN- $^1H$ .<sup>49</sup> En el compuesto neutro **26** las señales de los protones del anillo ciclopentadienilo aparecen a 6,95, 6,43 y 6,18 ppm. El valor de los desplazamientos es semejante a los encontrados en el espectro del derivado neutro **24** (7,02, 6,38 y 6,18 ppm, ver Tabla 13).

En el espectro de RMN- $^{19}F$  se observan las señales correspondientes al compuesto  $EtB(C_6F_5)_2$ .<sup>49</sup> Además, aparecen otras tres señales a -112,6, -147,2 y -160,8 ppm, con una intensidad relativa 2:1:2, que se asignan a los átomos de flúor del grupo pentafluorofenilo unido al átomo de cinc y en disposición relativa *orto*, *para* y *meta* respectivamente. Al comparar el desplazamiento de los átomos de flúor en *orto* en los espectros de **25** y **26** se puede apreciar marcada diferencia entre ambos. En el espectro de **25** aparece a -131,1 ppm, característico de aniones borato,<sup>40,50</sup> mientras que en el de **26** aparece a -112,6 ppm, que es propio de sistemas en los que el grupo pentafluorofenilo se encuentra unido a un centro metálico.<sup>41,49,51</sup>

El compuesto **26** también se ha caracterizado por RMN- $^{13}C$ ,  $^{29}Si$  y  $^{15}N$  y en la tabla 19 aparecen reflejados los valores de desplazamiento encontrados en los tres espectros. Los valores de desplazamiento de RMN- $^{13}C$  atribuidos a los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo son muy similares a los encontrados en el derivado alquilo **24**, pues aparecen dos grupos de señales, dos de ellas a campos más bajos (124,9 y 123,4 ppm), mientras que las otras tres se observan a campos mayores (111,2, 107,3 y 104,3 ppm). Dicho patrón de señales permite proponer que **26** presenta el mismo modo de coordinación que **24**, en el cual el anillo de ciclopentadienilo se enlaza al metal mediante tres de sus cinco átomos de carbono. Se observan seis señales que corresponden a los seis átomos de

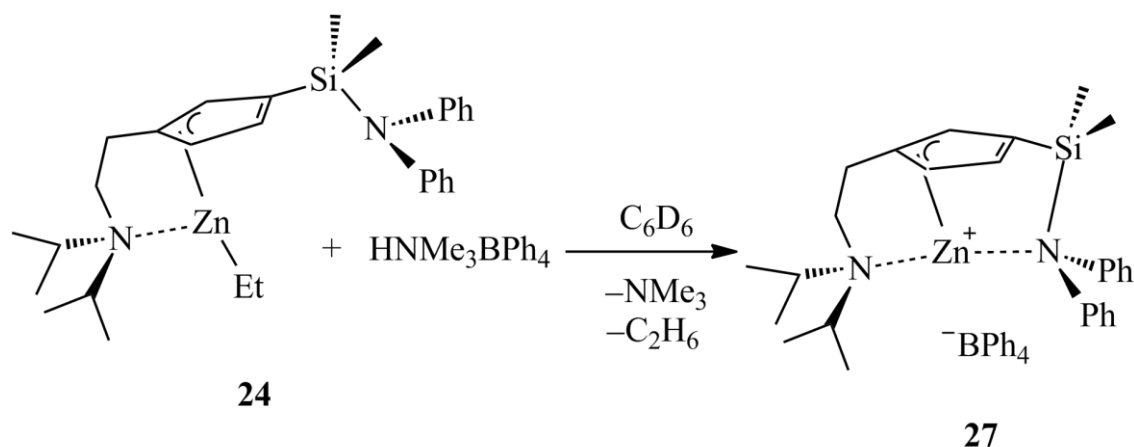
carbono del grupo  $C_6F_5$  y sus valores de desplazamiento son cercanos a los encontrados en otros compuestos con enlaces  $Zn-C_6F_5$ .<sup>51c-f</sup>

**Tabla 19:** desplazamientos de RMN- $^{13}C$ ,  $^{29}Si$  y  $^{15}N$  del compuesto **26**.

Asignación	RMN- $^{13}C$	RMN- $^{29}Si$	RMN- $^{15}N$
$N(C_6H_5)_2$	149,1; 129,4; 129,3		87,7
	129; 127,9; 127,6		
	125,1; 125; 124,9; 122		
$C_5H_3$	124,9; 123,4; 111,2		
	107,3; 104,3		
$NCHMe_2$	51,5		
$C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$	27,1		
$C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$	45,1		
$NCH(CH_3)_2$	19,7; 19,3		62,2
$Si(CH_3)$	1,1; 0,9	-7,1	
$C_6F_5$	148; 145,5; 141,8		
	138,4; 135,5; 122,8		

El desplazamiento de la señal de RMN- $^{29}Si$  es -7,1 ppm, valor similar al correspondiente para el derivado etilo **24** (-6,84 ppm). Los valores de desplazamiento encontrados en el espectro de HMBC  $^1H$ - $^{15}N$  son 87,7 y 62,2 ppm para los grupos difenilamino y diisopropilamino respectivamente. Al igual que ocurre en el derivado etilo **24** y los compuestos de magnesio **20** y **21** el desplazamiento de estas señales apenas varía al coordinarse el ligando al metal.

Cuando el compuesto **24** se trata con tetrafenilborato de trimetilamonio en  $C_6D_6$  se logra la protólisis del grupo etilo, formándose el compuesto catiónico **27** (Esquema 19). En el espectro de RMN- $^1H$  se identifica la presencia de trimetilamina, lo que refuerza la hipótesis que la reacción anterior ha tenido lugar.



**Esquema 19:** formación del complejo catiónico **27**.

El compuesto catiónico **27** es soluble en el disolvente de reacción y es estable en el mismo durante largos períodos de tiempo. La formación de **27** se ha identificado por RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y los datos de desplazamiento del fragmento catiónico de **27** obtenidos se recogen en la tabla 20. Los protones del anillo ciclopentadienilo se observan como un singlete a 7,05 ppm y un multiplete entre 6,33 y 6,29 ppm, similares a los desplazamientos encontrados en los compuestos neutros **24** y **26** (Tablas 13 y 18), por lo que se propone un modo de coordinación  $\eta^3$  para el anillo ciclopentadienilo en el compuesto **27**. Los grupos metilo del fragmento *isopropilo* aparecen como dos dobletes a 0,71 y 0,62 ppm, integrando cada una de las señales para seis protones. En cambio, en los compuestos de cinc **24-26** y los derivados catiónicos de magnesio **22** y **23** los cuatro grupos metilo aparecen como un multiplete. Los datos espectroscópicos se pueden explicar por un enlace  $\text{M}-\text{N}(\text{iPr})_2$  más intenso en el compuesto **27** con respecto a los otros casos, debido a que en este compuesto el centro metálico tiene menos densidad electrónica.

**Tabla 20:** datos de desplazamiento de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de la parte catiónica de **27**.

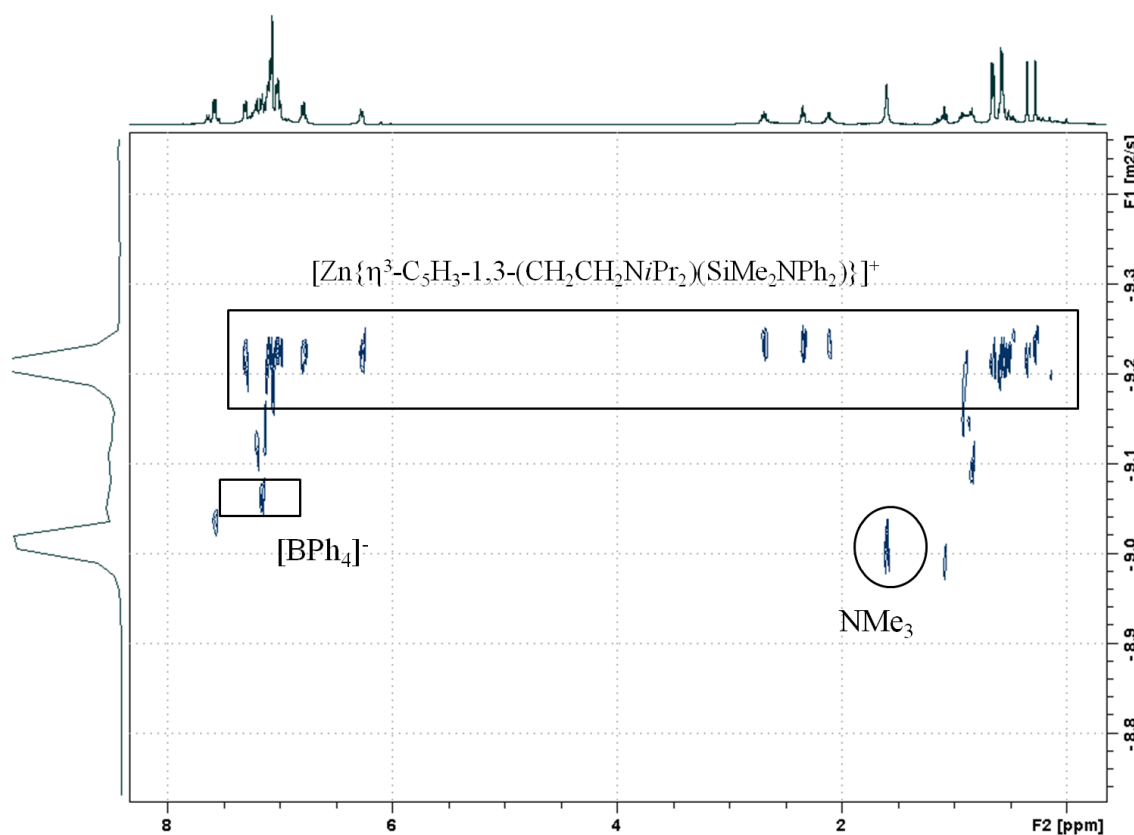
Asignación	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}$
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	7,38-7,20 (m, 3H)	149,7; 135,6; 129,3
	7,18-7,07 (m, 4H)	129,1; 128,9
	6,78 (m, 3H)	127,1; 126,9
		126,8; 126,5; 125,8
$\text{C}_5\text{H}_3$	7,05 (m, 1H)	125,1; 124,1; 109,3
	6,33-6,29 (m, 2H)	106,5; 105,5
$\text{NCHMe}_2$	2,77-2,71 (m, 2H)	50,7
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$	2,40 (m, 2H)	26,8
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$	2,20-2,12 (m, 2H)	44,2
$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	0,71 (d, 6H)	20,3; 19,3
	0,62 (d, 6H)	
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	0,40 (s, 3H)	1,7; 1,5
	0,32 (s, 3H)	

Si se atiende a los desplazamientos de los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  se alcanzan conclusiones similares a las encontradas en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  en el que el anillo se une al metal de forma  $\eta^3$ . En el compuesto **27** el centro metálico posee menos densidad electrónica, sin embargo, la carencia puede suplirse mediante la coordinación del grupo difenilamino al átomo de cinc, cumpliendo así la regla de los 18 electrones.

El compuesto **27** se ha caracterizado, además, por RMN- $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  (Tabla 21). La señal de  $^{29}\text{Si}$  aparece a  $-6,5$  ppm, un valor inferior que en el caso del precursor neutro **24** ( $-6,8$  ppm, Tabla 16), mientras que los desplazamientos de  $^{15}\text{N}$  son 88,2 y 60,1 ppm para los grupos difenilamino y diisopropilamino respectivamente. A pesar del comportamiento observado en el espectro de RMN- $^1\text{H}$ , el valor de los desplazamientos apenas varía al pasar del compuesto neutro **24** al catiónico **27**.

Asignación	$^{29}\text{Si}$	$^{15}\text{N}$
$\text{NPh}_2$		88,2
$\text{NiPr}_2$		60,1
$\text{SiMe}_2$	-6,6	

Para conocer el comportamiento en disolución de **27** se lleva a cabo un experimento de difusión DOSY- $^1\text{H}$  (Figura 41). En el experimento se observa que el fragmento catiónico y el anión tetrafenilborato tienen distinto valor de difusión, lo cual pone de manifiesto que en disolución el complejo **27** es un par iónico totalmente dissociado. Además, la trimetilamina formada como subproducto de reacción presenta un valor de difusión distinto al del fragmento catiónico. Por tanto, se puede concluir que la trimetilamina no se coordina al centro metálico y que el ligando ciclopentadienilo doblemente funcionalizado es capaz de satisfacer las necesidades electrónicas del centro metálico.



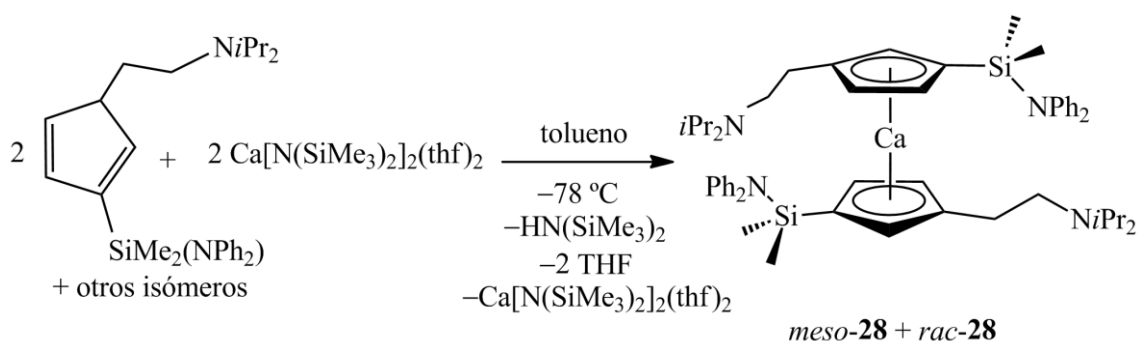
**Figura 41:** experimento de difusión DOSY- $^1\text{H}$  de **27**.



### 3.5 Síntesis de compuestos de calcio.

#### 3.5.1 Síntesis de $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}_2]$ (**28**).

Para preparar los derivados heterolépticos de calcio se ha seguido la misma ruta sintética empleada en otras reacciones de síntesis descritas anteriormente, mediante reacción ácido-base entre el precursor del ligando **16** y un reactivo metálico adecuado (bis(trimetilsilil)amida de calcio) que implica la deprotonación del primero y la aromatización del anillo ciclopentadieno funcionalizado. Se ha empleado tolueno como disolvente, al igual que en la síntesis de los compuestos de magnesio y cinc **20**, **21** y **24**. Sin embargo, debido a la mayor reactividad de la bis(trimetilsilil)amida de calcio respecto a la de magnesio, la reacción se lleva a cabo a baja temperatura ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , Esquema 20).

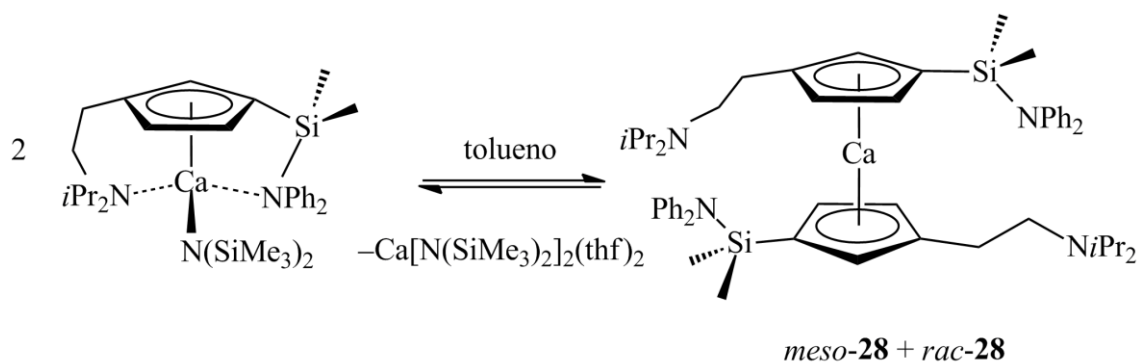


**Esquema 20:** síntesis del compuesto de calcio **28**, obtenido como una mezcla de isómeros *meso* y *rac*-**28**.

Cuando la reacción se lleva a cabo en estas condiciones sólo se puede aislar el derivado dicitropentadienilo de calcio **28** como dos isómeros, *meso*-**28** y *rac*-**28**, independientemente de la estequiometría de la reacción. Además, se observa en el bruto de reacción la presencia de bis(trimetilsilil)amida de calcio, reactivo utilizado como producto de partida.

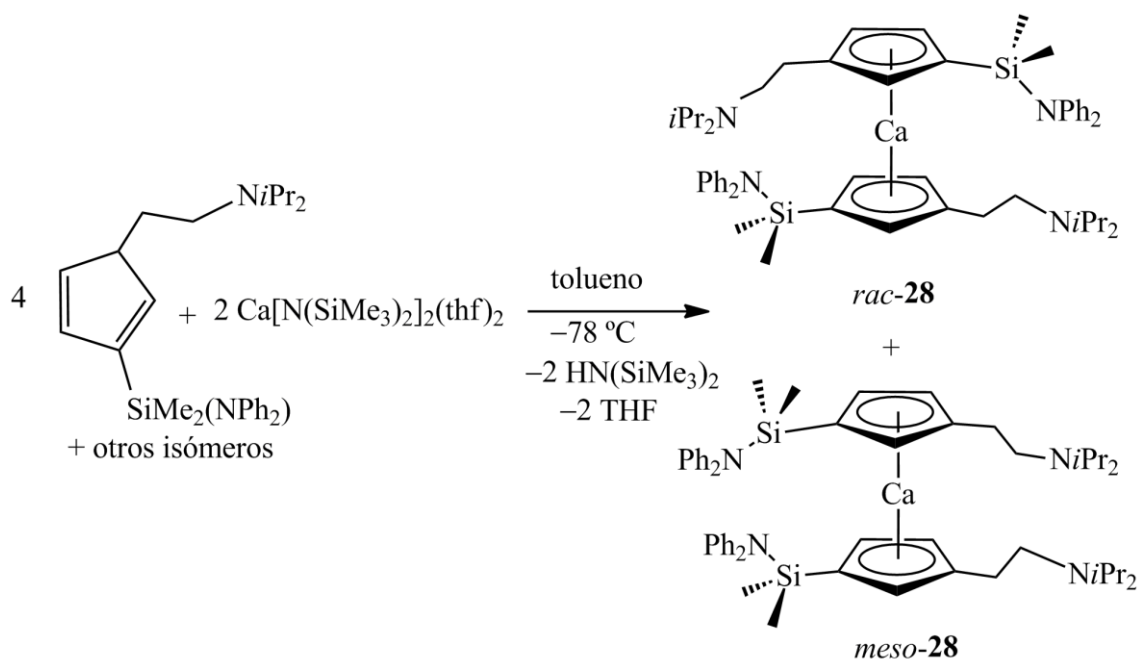
La reactividad observada se puede racionalizar por la falta de estabilidad del correspondiente compuesto heteroléptico de calcio  $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  frente al

equilibrio de Schlenk. A la vista de los resultados observados, se propone que inicialmente se debe formar el compuesto heteroléptico, para posteriormente evolucionar con formación de bis(trimetilsilil)amida de calcio y de los derivados homolépticos  $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}_2]$  (*meso*-**28** y *rac*-**28**), tal y como se muestra en el esquema 21.



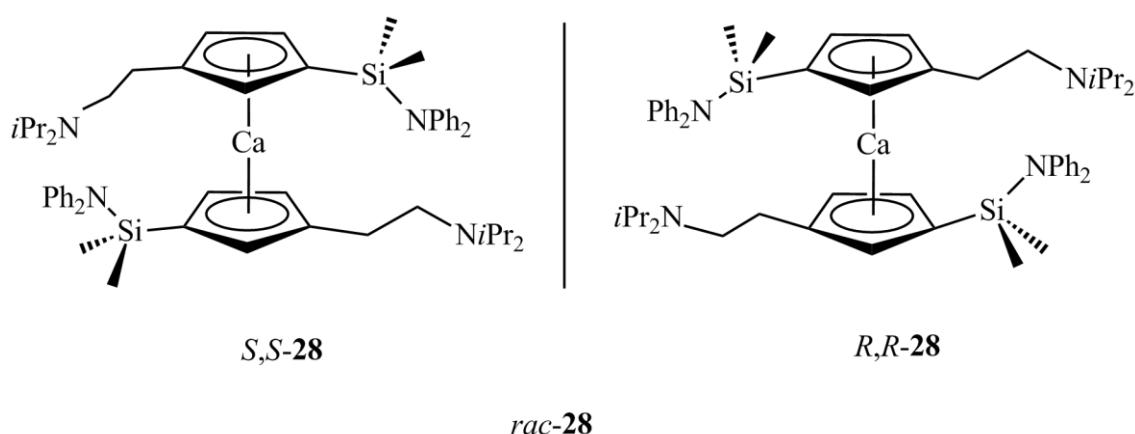
**Esquema 21:** equilibrio de Schlenk de **28**.

Para confirmar la naturaleza de **28** se hace reaccionar el precursor del ligando **16** y el precursor metálico bis(trimetilsilil)amida de calcio en proporción 2:1, formándose de nuevo la mezcla de *meso*-**28** y *rac*-**28**, esta vez sin bis(trimetilsilil)amida de calcio sobrante, como una espuma de color amarillo pálido tras cristalizarlos en hexano a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Esquema 22).



**Esquema 22:** síntesis de los compuestos *rac* y *meso*-**28** (sólo se ilustra uno de los dos posibles enantiómeros de *rac*-**28**) por reacción entre el precursor **16** y la bis(trimetilsilil)amida de calcio en proporción 2:1.

El compuesto de calcio **28** se obtiene como una mezcla de dos estereoisómeros en proporción 1:1 (*meso* y *rac*-**28**) que no se han podido separar mediante cristalización. A su vez, el compuesto *rac*-**28** debe estar formado por una pareja de enantiómeros, que se detallan en la figura 42.



**Figura 42:** enantiómeros de *rac*-**28**: *S,S*-**28** y *R,R*-**28**.

La formación de los dos estereoisómeros observados en el compuesto **28** se debe a la quiralidad inducida por las caras enantiotópicas del anillo ciclopentadienilo, de tal forma que la distinta disposición de los átomos dentro del plano del anillo da lugar a compuestos distintos. El comportamiento observado es habitual en otros compuestos dicitriclopentadienilo de metales del grupo cuatro cuando cada anillo posee dos sustituyentes distintos.<sup>52</sup>

### 3.5.2 Caracterización del compuesto **28**.

En el análisis elemental los valores de tanto por ciento de carbono, nitrógeno e hidrógeno de **28** están de acuerdo con la formación del derivado homoléptico. Además, el compuesto **28** se ha caracterizado espectroscópicamente mediante RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C y los desplazamientos obtenidos en ambos experimentos se resumen en las tablas 22 y 23. En el espectro de RMN-<sup>1</sup>H de **28** se pueden observar dos juegos de señales, con una intensidad 1:1, que corresponden con los dos estereoisómeros *meso* y *rac*-**28**. Para ambos compuestos se observan tres señales para los protones de los anillos ciclopentadienilo. Dado que los dos anillos unidos al átomo de calcio son químicamente equivalentes no existe coordinación de los grupos amino al centro metálico o se coordinan sólo dos de los cuatro grupos. Para que la última condición se cumpla, ambos grupos coordinados al centro metálico deben ser iguales, tal y como ocurre en otros compuestos dicitriclopentadienilo de calcio funcionalizados descritos en la introducción del presente capítulo. Además, se observan dos singletes para los grupos metilo unidos al átomo de silicio, lo que puede ser debido a la coordinación del átomo de nitrógeno del grupo difenilamino o a que la rotación de enlace Si-C es más lenta que la escala de tiempos de RMN debido al impedimento estérico que producen los otros grupos unidos a los anillos ciclopentadienilo.

**Tabla 22:** desplazamientos de RMN-<sup>1</sup>H de *meso* y *rac*-**28** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).

Asignación	<b>28</b>	<b>28</b>
N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	7,11-7,04 (m, 8H)	7,11-7,04 (m, 8H)
	6,88-6,83 (m, 2H)	6,88-6,83 (m, 2H)
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	6,71 (m, 1H)	6,44 (m, 1H)
	6,13 (m, 1H)	6,28 (m, 1H)
	5,84 (m, 1H)	5,93 (m, 1H)
NCHMe <sub>2</sub>	2,86-2,82 (m, 2H)	2,86-2,82 (m, 2H)
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub>	2,65-2,56 (m, 2H)	2,65-2,56 (m, 2H)
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub>	2,49-2,43 (m, 2H)	2,49-2,43 (m, 2H)
NCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,93-0,88 (m, 12H)	0,93-0,88 (m, 12H)
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,68 (s, 3H)	0,67 (s, 3H)
	0,66 (s, 3H)	0,54 (s, 3H)

El espectro de RMN-<sup>13</sup>C reafirma las conclusiones alcanzadas tras examinar el espectro de RMN-<sup>1</sup>H, dado que se observan dos juegos de señales correspondientes a los dos isómeros del compuesto **28**. Los valores de desplazamiento de las señales son similares a los encontrados en los compuestos de magnesio **20** y **21** y, por tanto, en el compuesto **28** el anillo se encuentra coordinado al centro metálico mediante sus cinco átomos de carbono ( $\eta^5$ ).

**Tabla 23:** desplazamientos de RMN-<sup>13</sup>C de *meso* y *rac*-**28** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).

Asignación	<b>28</b>	<b>28</b>
N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	149,7; 129,2; 129,1	149,7; 129,1; 129; 125,1 122,7; 122,6; 122,2; 122,2 120,8; 117,9
	125; 122,7; 122,6	
	122,2; 121,9; 120,9	
	117,9	
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	127,9; 117,5; 116,7	127,6; 117; 115 112,6; 110
	114,8; 112	
NCHMe <sub>2</sub>	50,9	50,7
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub>	48,1	48
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub>	31,8	31,6
NCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20,7; 20,5	20,6; 20,4
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,1	1,6
	1,3	1,1

**Tabla 24:** desplazamientos de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  de **28** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

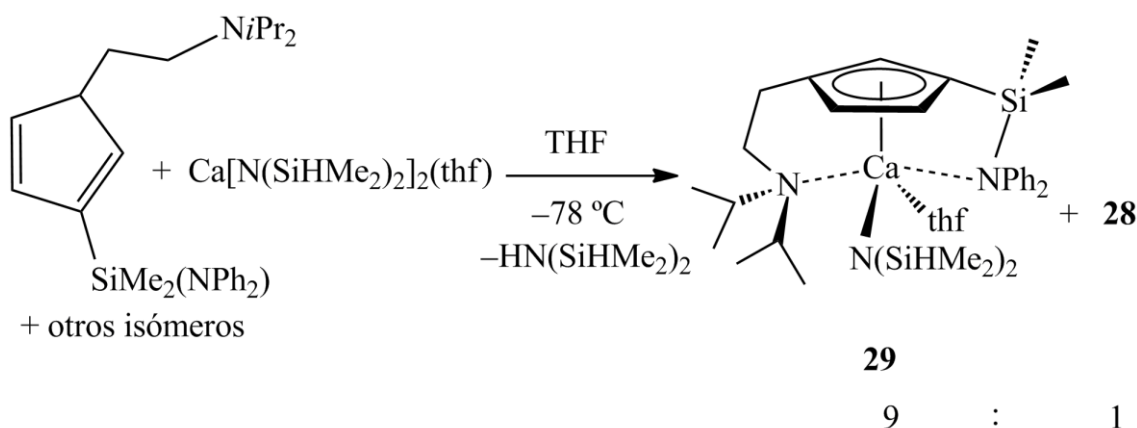
Asignación	$^{29}\text{Si}$	$^{15}\text{N}$
$\text{NPh}_2$		89,5
$\text{NiPr}_2$		57,0
$\text{SiMe}_2$	-8,0	

La caracterización del compuesto **28** se ha completado mediante RMN- $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  (Tabla 24). En ambos espectros se observa una sola señal para cada tipo de átomo de silicio o nitrógeno respectivamente, y los valores de desplazamiento son muy similares a los encontrados en los compuestos de magnesio **20**, **21** y cinc **24**.

### 3.5.3 Síntesis de $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{thf})]$ (**29**).

Acabamos de presentar que al realizar la reacción de bis(trimetilsilil)amida de calcio con **16** no se ha podido detectar la formación del correspondiente compuesto heteroléptico  $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  y en su lugar se obtiene el complejo **28** como una mezcla de estereoisómeros. Para poder preparar el derivado heteroléptico se recurre a una estrategia introducida por Carpentier en 2010,<sup>53</sup> en la que, al emplear como precursor bis(dimetilsilil)amida de calcio, se consigue estabilizar el compuesto heteroléptico final mediante interacción agóstica entre el átomo de hidrógeno de los grupos dimetilsililo y el centro metálico.

De esta forma, se hace reaccionar en tolueno bis(dimetilsilil)amida de calcio con el compuesto **16** en proporción a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . En estas condiciones, se obtiene una mezcla equimolar de **28** junto con el derivado heteroléptico  $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{thf})]$  (**29**). La mezcla de ambos compuestos no se puede separar mediante cristalización, pero el compuesto **29** es lo suficientemente estable como para ser detectado. En cambio, cuando se emplea un disolvente con capacidad coordinativa como THF el compuesto heteroléptico **29** se obtiene como producto mayoritario (Esquema 23) y la relación entre los compuestos **28** y **29** es 1:9.



**Esquema 23:** síntesis del derivado heteroléptico de calcio **29**.

Los intentos de purificar el compuesto **29** mediante precipitación empleando un disolvente menos polar, como *n*-hexano o tolueno, conducen a la formación de **28** y bis(dimetilsilil)amida de calcio mediante el equilibrio de Schlenk. En cambio, el compuesto **29** en THF es estable y muy soluble y no precipita incluso en disoluciones concentradas a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

El comportamiento de **29** es similar al descrito por Hanusa<sup>31</sup> para otros compuestos ciclopentadienilo de calcio heterolépticos. La presencia de THF ayuda a estabilizar el compuesto mediante la coordinación al centro metálico. Tal y como se ha comentado en la introducción de este capítulo, la coordinación de THF satura la esfera de coordinación del metal y la formación del compuesto homoléptico se encuentra desfavorecida por impedimento estérico. Por ello, el compuesto heteroléptico **29** es estable en presencia de THF. Cuando dicho disolvente se elimina del medio de reacción mediante evaporación a vacío o añadiendo otras moléculas con capacidad coordinativa como piridina deuterada, se observa que aumenta la proporción de **28** hasta alcanzar una proporción 1:1 (**28:29**) en la cual se alcanza el equilibrio.<sup>31b,31f</sup>

#### **3.5.4 Caracterización de 29.**

El compuesto **29** se ha caracterizado mediante análisis elemental y espectroscópicamente mediante RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , recogándose en la tabla 25 los valores de desplazamiento encontrados en ambos experimentos.



**Tabla 25:** datos de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de **29** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Asignación	RMN- $^1\text{H}$	RMN- $^{13}\text{C}$
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	7,18-7,14 (m, 4H)	150; 149,7; 129,2
	7,08-7,02 (m, 2H)	129,1; 129; 125,3
	6,90-6,87 (m, 4H)	125,1; 124,9; 122,7
		122,6; 121,8; 121,7
$\text{C}_5\text{H}_3$	6,65 (m, 1H)	127,6; 117,1; 116,4 114,4; 111,8
	6,55 (m, 1H)	
	6,34 (m, 1H)	
$\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$	4,82 (m, 2H)	
$\text{NCHMe}_2$	3,14-3,07 (m, 2H)	48,8
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$	2,95-2,88 (m, 2H)	33,1
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$	2,78-2,72 (m, 2H)	48,8
$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	1,10 (m, 12H)	21
		20,8
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	0,71 (s, 3H)	1,6
	0,67 (s, 3H)	1,5
$\text{N}(\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)_2$	0,42 (m, 12H)	4,8
		4,7

En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  la naturaleza heteroléptica del derivado **29** se comprueba por la presencia de las señales correspondientes al grupo bis(dimetilsilil)amido. Las señales de los protones unidos a los átomos de silicio aparecen como un multiplete a 4,82 ppm, mientras que en el compuesto bis(dimetilsilil)amida de calcio de partida esta señal aparece a 4,92.<sup>53</sup> Por otro lado, en la amina libre tetrametildisilazano  $\text{HN}(\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)_2$  la señal aparece a 4,70 ppm. Por su parte, los protones  $\text{N}(\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)_2$  aparecen a 0,42 ppm. Las señales de los protones del anillo ciclopentadienilo aparecen a 6,65, 6,55 y 6,34 ppm, mientras que el resto de señales presenta el mismo comportamiento que los compuestos de magnesio **20** y **21**.

En el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  las señales de los carbonos del anillo ciclopentadienilo aparecen a desplazamientos similares a los encontrados en el derivado homoléptico **28** y en los compuestos de magnesio **20** y **21**, por lo tanto en el compuesto **29**, al igual que en los tres compuestos

anteriores, el anillo ciclopentadienilo funcionalizado se coordina a través de sus cinco átomos de carbono.

**Tabla 26:** datos de RMN- $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  de **29**.

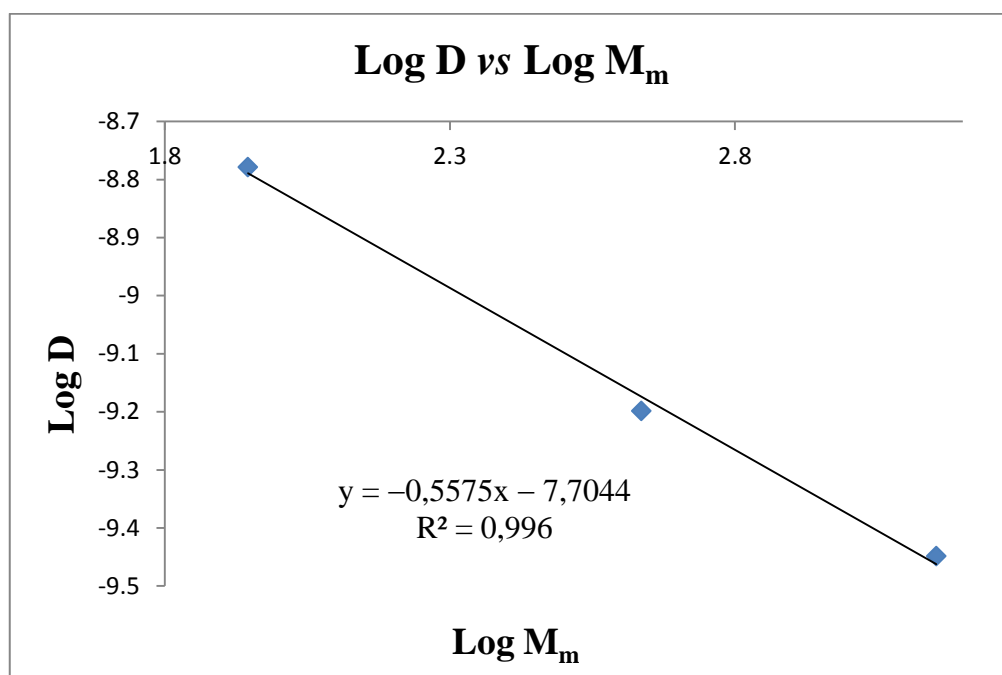
Asignación	$^{29}\text{Si}$	$^{15}\text{N}$
$N\text{Ph}_2$		90,1
$Ni\text{Pr}_2$		57,3
$N(\text{SiHMe}_2)_2$		31,2
$\text{SiMe}_2$	-8,1	

El compuesto **29** se ha caracterizado, además, por RMN- $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  (Tabla 26). El desplazamiento de  $^{29}\text{Si}$  es similar a los que presentan el compuesto homoléptico de calcio **28** y el derivado amido de magnesio **21** (ver Tablas 10 y 22). En el espectro de RMN- $^{15}\text{N}$  la señal correspondiente al nitrógeno del grupo difenilamino se desplaza sensiblemente hacia campos menores, con respecto a la señal del precursor **16**, que puede ser atribuido a cierto grado de interacción con el centro metálico, mientras que el átomo de nitrógeno del grupo bis(dimetilsilil)amido aparece con desplazamiento a 31,2 ppm.

Al igual que para los compuestos de magnesio **20** y cinc **24**, se ha estudiado el comportamiento de **29** en disolución mediante un experimento de difusión DOSY- $^1\text{H}$ . Para ello se ha empleado el método de los patrones internos, utilizando como patrones tetrametilsilano (TMS), 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno (TPhN) y un dendrímero tipo carbosilano, DEN (ver capítulo 6). Los valores de  $D$ ,  $\text{Log } D$ ,  $M_m$  y  $\text{Log } M_m$  obtenidos en el experimento se recogen en la tabla 27. Tras representar gráficamente los valores de  $\text{Log } D$  vs  $\text{Log } M_m$  se observa que para los valores encontrados existe una relación lineal (Figura 43). Una vez obtenida la ecuación de la recta de calibrado se interpola el valor de  $\text{Log } D$  encontrado para el compuesto **29**, lo que conduce a un valor de peso molecular de 641,20  $\text{g mol}^{-1}$ .

**Tabla 27:** valores de  $D$ ,  $\text{Log } D$ ,  $M_m$  y  $\text{Log } M_m$  obtenidos en el experimento de difusión.

Compuesto	$10^{-10} D \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$\text{Log } D$	$M_m \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	$\text{Log } M_m$
<b>SiMe<sub>4</sub></b>	16,65	-8,7786	88,22	1,9455
<b>TPhN</b>	6,33	-9,1985	432,53	2,6360
<b>DEN</b>	3,56	-9,4486	1424,23	3,1536
<b>29</b>	5,38	-9,2693	641,20	2,8070



**Figura 43:** Log D vs Log Mm para el compuesto **29**.

El peso molecular teórico de **29** con una molécula de THF coordinada al centro metálico es  $677,23 \text{ g mol}^{-1}$ , mientras que el correspondiente a la molécula sin THF coordinado es  $604,12 \text{ g mol}^{-1}$ . El valor experimental obtenido presenta un valor intermedio entre ambos. Por ello, se propone que el compuesto **29** en disolución y en presencia de moléculas de THF presenta un equilibrio de coordinación-descoordinación, mientras que en el derivado bencilo de magnesio **20** dicho equilibrio se encuentra desplazado hacia la formación de la especie sin THF coordinado al centro metálico. Por tanto, la hipótesis planteada en función de la reactividad observada de **28** y **29** queda reforzada por estas observaciones. El compuesto **29** se

estabiliza al coordinar THF, ya que de esta manera el átomo de calcio se encuentra saturado coordinativamente.

### 3.6 Bibliografía.

- (1) Cuenca, T. In *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Mingos, D. M. P., Crabtree, R. H., Eds.; Elsevier: Oxford, **2007**, p 323-695.
- (2) Braunstein, P.; Naud, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 680-699.
- (3) (a) Giesbrecht, G. R.; Gebauer, A.; Shafir, A.; Arnold, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4018-4020. (b) Qian, B. X.; Henling, L. M.; Peters, J. C. *Organometallics* **2000**, *19*, 2805-2808.
- (4) (a) Altenhoff, G.; Bredeau, S.; Erker, G.; Kehr, G.; Kataeva, O.; Fröhlich, R. *Organometallics* **2002**, *21*, 4084-4089. (b) Kunz, K.; Erker, G.; Döring, S.; Fröhlich, R.; Kehr, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6181-6182. (c) Koch, T.; Blaurock, S.; Somoza, F. B.; Voigt, A.; Kirmse, R.; Hey-Hawkins, E. *Organometallics* **2000**, *19*, 2556-2563. (d) Kunz, K.; Erker, G.; Döring, S.; Bredeau, S.; Kehr, G.; Fröhlich, R. *Organometallics* **2002**, *21*, 1031-1041. (e) Tardif, O.; Hou, Z.; Nishiura, M.; Koizumi, T.-a.; Wakatsuki, Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 4565-4573. (f) Koch, T.; Hey-Hawkins, E. *Polyhedron* **1999**, *18*, 2113-2116.
- (5) (a) Okuda, J. *Chem. Ber.-Recl.* **1990**, *123*, 1649-1651. (b) Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1990**, *9*, 867-869. (c) Shapiro, P. J.; Cotter, W. D.; Schaefer, W. P.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623-4640. (d) Cano, J.; Royo, P.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A.; Tiripicchio, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2495-2497.
- (6) Walker, D. A.; Woodman, T. J.; Schormann, M.; Hughes, D. L.; Bochmann, M. *Organometallics* **2003**, *22*, 797-803.
- (7) (a) Fryzuk, M. D.; Mao, S. S. H.; Zaworotko, M. J.; Macgillivray, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5336-5337. (b) Schore, N. E.; Benner, L. S.; LaBelle, B. E. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3200-3208.
- (8) (a) Jutzi, P.; Redeker, T.; Neumann, B.; Stammeler, H. G. *Organometallics* **1996**, *15*, 4153-4161. (b) Herrmann, W. A.; Morawietz, M. J. A.; Priermeier, T.; Mashima, K. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 291-295. (c) Wang, S.; Tang, X.; Vega, A.; Saillard, J.-Y.; Zhou, S.; Yang, G.; Yao, W.; Wei, Y. *Organometallics* **2007**, *26*, 1512-1522. (d) Fedushkin, I. L.; Dechert, S.; Schumann, H. *Organometallics* **2000**, *19*, 4066-4076. (e) Qichen, H.; Yanlong, Q.; Guisheng, L.; Youqi, T. *Transition Met. Chem.* **1990**, *15*, 483-485.
- (9) (a) Karsch, H. H.; Graf, V. W.; Reisky, M. *Chem. Commun.* **1999**, 1695-1696. (b) Ciruelos, S.; Englert, U.; Salzer, A.; Bolm, C.; Maischak, A. *Organometallics* **2000**, *19*, 2240-2242.
- (10) Joly, K. M.; Kariuki, B. M.; Coe, D. M.; Cox, L. R. *Organometallics* **2004**, *24*, 358-366.

- (11) (a) Kotov, V. V.; Wang, C.; Kehr, G.; Froehlich, R.; Erker, G. *Organometallics* **2007**, *26*, 6258-6262. (b) Wang, C.; Erker, G.; Kehr, G.; Wedeking, K.; Fröhlich, R. *Organometallics* **2005**, *24*, 4760-4773.
- (12) (a) Bosch, B. E.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Meyer, O. *Organometallics* **1997**, *16*, 5449-5456. (b) Bosch, B.; Erker, G.; Fröhlich, R. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 446-458. (c) Bredeau, S.; Altenhoff, G.; Kunz, K.; Döring, S.; Grimme, S.; Kehr, G.; Erker, G. *Organometallics* **2004**, *23*, 1836-1844.
- (13) (a) Qian, Y.; Huang, J.; Yang, J.; S.C. Chan, A.; Chen, W.; Chen, X.; Guisheng, L.; Jin, X.; Yang, Q. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 263-279. (b) Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Antiñolo, A.; Tejeda, J.; Lara-Sánchez, A.; Sánchez-Barba, L.; Rodríguez, A. M.; Maestro, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1330-1331. (c) Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Antiñolo, A.; Tejeda, J.; Lara-Sánchez, A.; Sánchez-Barba, L. F.; Sánchez-Molina, M.; Rodríguez, A. M.; Bo, C.; Urbano-Cuadrado, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 4310-4320.
- (14) (a) Wilkinson, G.; Pauson, P. L.; Birmingham, J. M.; Cotton, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1011-1012. (b) Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072-5073. (c) Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975-2976.
- (15) (a) Schnutenhaus, H.; Brintzinger, H. H. *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **1979**, *18*, 777-778. (b) Smith, J. A.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 159-167. (c) Smith, J. A.; Vonsegerl, J.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 175-185.
- (16) (a) Cano, J.; Royo, P.; Jacobsen, H.; Blacque, O.; Berke, H.; Herdtweck, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2463-2474. (b) Sudupe, M.; Cano, J.; Royo, P.; Herdtweck, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3074-3083. (c) Cano, J.; Sudupe, M.; Royo, P. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4448-4459.
- (17) Sudupe, M.; Cano, J.; Royo, P.; Mosquera, M. E. G.; Frutos, L. M.; Castaño, O. *Organometallics* **2010**, *29*, 263-268.
- (18) (a) Siemeling, U. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1495-1526. (b) Butenschon, H. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1527-1564. (c) Jutzi, P.; Redeker, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 663-674.
- (19) (a) BarthelRosa, L. P.; Catalano, V. J.; Maitra, K.; Nelson, J. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 3924-3934. (b) Barthelrosa, L. P.; Catalano, V. J.; Nelson, J. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1629-1630.
- (20) Fryzuk, M. D.; Jafarpour, L.; Rettig, S. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 4050-4058.
- (21) Van der Zeijden, A. A. H.; Mattheis, C.; Frohlich, R. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, *54*, 458-460.
- (22) (a) Mu, Y.; Piers, W. E.; MacQuarrie, D. C.; Zaworotko, M. J. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1696-1703. (b) Mu, Y.; Piers, W. E.; MacQuarrie, D. C.; Zaworotko, M. J.; Young, V. G. *Organometallics* **1996**, *15*, 2720-2726.

- (23) (a) Duplooy, K. E.; Moll, U.; Wocadlo, S.; Massa, W.; Okuda, J. *Organometallics* **1995**, *14*, 3129-3131. (b) Fryzuk, M. D.; Mao, S. S. H.; Duval, P. B.; Rettig, S. J. *Polyhedron* **1995**, *14*, 11-23. (c) Bambirra, S.; Brandsma, M. J. R.; Brussee, E. A. C.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Organometallics* **2000**, *19*, 3197-3204. (d) van Leusen, D.; Beetstra, D. J.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Organometallics* **2000**, *19*, 4084-4089. (e) Fryzuk, M. D.; Duval, P. B.; Patrick, B. O.; Rettig, S. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 1608-1613. (f) Bredeau, S.; Altenhoff, G.; Kunz, K.; Doring, S.; Grimme, S.; Kehr, G.; Erker, G. *Organometallics* **2004**, *23*, 1836-1844. (g) Gendron, R. A. L.; Berg, D. J.; Shao, P. C.; Barclay, T. *Organometallics* **2001**, *20*, 4279-4286.
- (24) (a) Harder, S. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 17-66. (b) Jutzi, P.; Burford, N. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969-990. (c) Budzelaar, P. H. M.; Engelberts, J. J.; van Lenthe, J. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 1562-1576. (d) Erker, G.; Kehr, G.; Frohlich, R. *Organometallics* **2008**, *27*, 3-14.
- (25) (a) Kotov, V. V.; Frohlich, R.; Kehr, G.; Erker, G. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *676*, 1-7. (b) Kunz, K.; Pflug, J.; Bertuleit, A.; Frohlich, R.; Wegelius, E.; Erker, G.; Wurthwein, E. U. *Organometallics* **2000**, *19*, 4208-4216.
- (26) Fraenkel, G.; Chen, X.; Chow, A.; Gallucci, J. C.; Liu, H. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9131-9138.
- (27) Fedushkin, I. L.; Girgsdies, F.; Schumann, H.; Bochkarev, M. N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2405-2410.
- (28) Jutzi, P.; Kleimeier, J.; Redeker, T.; Stammler, H. G.; Neumann, B. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 85-89.
- (29) Garcés, A.; Sánchez-Barba, L. F.; Alonso-Moreno, C.; Fajardo, M.; Fernández-Baeza, J.; Otero, A.; Lara-Sánchez, A.; López-Solera, I.; Rodríguez, M.A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2859-2871.
- (30) Piesik, D. F. J.; Haebe, K.; Harder, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5652-5661.
- (31) (a) Harvey, M. J.; Hanusa, T. P.; Pink, M. *Chem. Commun.* **2000**, 489-490. (b) Harvey, M. J.; Quisenberry, K. T.; Hanusa, T. P.; Young, V. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3383-3390. (c) Burkey, D. J.; Alexander, E. K.; Hanusa, T. P. *Organometallics* **1994**, *13*, 2773-2786. (d) Burkey, D. J.; Hanusa, T. P. *Organometallics* **1996**, *15*, 4971-4976. (e) Hanusa, T. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 2559-2571. (f) Harvey, M. J.; Hanusa, T. P. *Organometallics* **2000**, *19*, 1556-1566.
- (32) (a) Schumann, H.; Schutte, S.; Kroth, H. J.; Lentz, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6208-6211. (b) Li, H.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12859-12866. (c) Hays, M. L.; Hanusa, T. P.; Nile, T. A. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 73-79. (d) Jutzi, P.; Dahlhaus, J.; Kristen, M. O. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, C1-C3. (e) Molander, G. A.;

- Schumann, H.; Rosenthal, E. C. E.; Demtschuk, J. *Organometallics* **1996**, *15*, 3817-3824.
- (33) (a) Fischer, B.; Wijkens, P.; Boersma, J.; Vankoten, G.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; Budzelaar, P. H. M. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 223-233. (b) Blom, R.; Haaland, A.; Weidlein, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 266-267.
- (34) Darensbourg, D. J.; Wildeson, J. R.; Yarbrough, J. C. *Organometallics* **2001**, *20*, 4413-4417.
- (35) (a) Chilleck, M. A.; Braun, T.; Braun, B.; Mebs, S. *Organometallics* **2014**, *33*, 551-560. (b) Chilleck, M. A.; Braun, T.; Herrmann, R.; Braun, B. *Organometallics* **2013**, *32*, 1067-1074.
- (36) Okazaki, M.; Iwata, M.; Tobita, H.; Ogino, H. *Dalton Trans.* **2003**, 1114-1120.
- (37) (a) Edelman, M. A.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Liu, D. S.; Tian, S. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 397-408. (b) Harvey, M. J.; Hanusa, T. P.; Pink, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1128-1130. (c) Nie, W. L.; Qian, C. T.; Chen, Y. F.; Sun, J. *Organometallics* **2001**, *20*, 5780-5783. (d) Michel, R.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D. *Organometallics* **2011**, *30*, 4379-4386. (e) Hitchcock, P. B.; Hu, J.; Lappert, M. F. *Chem. Commun.* **1998**, 143-144.
- (38) (a) Damrau, H.-R. H.; Geyer, A.; Prosenc, M.-H.; Weeber, A.; Schaper, F.; Brintzinger, H.-H. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 331-343. (b) Xia, A.; El-Kaderi, H. M.; Jane Heeg, M.; Winter, C. H. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 224-232. (c) El-Kaderi, H. M.; Xia, A.; Heeg, M. J.; Winter, C. H. *Organometallics* **2004**, *23*, 3488-3495. (d) Jaenschke, A.; Paap, J.; Behrens, U. *Organometallics* **2003**, *22*, 1167-1169. (e) Morley, C. P.; Jutzi, P.; Krueger, C.; Wallis, J. M. *Organometallics* **1987**, *6*, 1084-1090. (f) Perrotin, P.; Shapiro, P. J.; Williams, M.; Twamley, B. *Organometallics* **2007**, *26*, 1823-1826. (g) Xia, A.; Heeg, M. J.; Winter, C. H. *Organometallics* **2002**, *21*, 4718-4725. (h) Jaenschke, A.; Paap, J.; Behrens, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 461-469.
- (39) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- (40) (a) Horton, A. D.; de With, J. *Chem. Commun.* **1996**, 1375-1376. (b) Horton, A. D.; de With, J. *Organometallics* **1997**, *16*, 5424-5436. (c) Horton, A. D.; de With, J.; van der Linden, A. J.; van de Weg, H. *Organometallics* **1996**, *15*, 2672-2674.
- (41) Sudupe, M. *Tesis Doctoral*, **2007**, Universidad de Alcalá.
- (42) (a) Sarazin, Y.; Poirier, V.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3423-3428. (b) Sarazin, Y.; Liu, B.; Roisnel, T.; Maron, L.; Carpentier, J.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9069-9087. (c) Ireland, B. J.; Wheaton, C. A.; Hayes, P. G. *Organometallics* **2010**, *29*, 1079-1084.



- (43) Jutzi, P. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983-996.
- (44) (a) Fernández, R.; Grirrane, A.; Resa, I.; Rodríguez, A.; Carmona, E.; Álvarez, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, Á.; López del Amo, J. M.; Limbach, H.-H.; Lledós, A.; Maseras, F.; del Río, D. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 924-935. (b) Fernández, R.; Resa, I.; del Río, D.; Carmona, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, Á. *Organometallics* **2003**, *22*, 381-383.
- (45) (a) Burkey, D. J.; Hanusa, T. P. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 165-173. (b) Fischer, B.; Wijkens, P.; Boersma, J.; van Koten, G.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; Budzelaar, P. H. M. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 223-233. (c) Haaland, A.; Samdal, S.; Tverdova, N. V.; Girichev, G. V.; Giricheva, N. I.; Shlykov, S. A.; Garkusha, O. G.; Lokshin, B. V. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 351-358.
- (46) (a) Ly, H. V.; Forster, T. D.; Maley, D.; Parvez, M.; Roesler, R. *Chem. Commun.* **2005**, 4468-4470. (b) Ly, H. V.; Forster, T. D.; Parvez, M.; McDonald, R.; Roesler, R. *Organometallics* **2007**, *26*, 3516-3523. (c) Jochmann, P.; Stephan, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9831-9835. (d) Chilleck, M. A.; Braun, T.; Braun, B. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12902-12905.
- (47) (a) López del Amo, J. M.; Buntkowsky, G.; Limbach, H.-H.; Resa, I.; Fernández, R.; Carmona, E. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3557-3565. (b) Grirrane, A.; Resa, I.; Rodríguez, A.; Carmona, E.; Álvarez, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Galindo, A.; del Río, D.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *129*, 693-703. (c) Resa, I.; Carmona, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A. *Science* **2004**, *305*, 1136-1138. (d) Resa, I.; Álvarez, E.; Carmona, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1827-1831.
- (48) (a) Dochnahl, M.; Löhnwitz, K.; Pissarek, J.-W.; Biyikal, M.; Schulz, S. R.; Schön, S.; Meyer, N.; Roesky, P. W.; Blechert, S. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6654-6666. (b) Dove, A. P.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* **2004**, 570-578. (c) Biyikal, M.; Löhnwitz, K.; Meyer, N.; Dochnahl, M.; Roesky, P. W.; Blechert, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1070-1081. (d) Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8004-8010.
- (49) Walker, D. A.; Woodman, T. J.; Hughes, D. L.; Bochmann, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 3772-3776.
- (50) Horton, A. D.; deWith, J. *Organometallics* **1997**, *16*, 5424-5436.
- (51) (a) Gómez, R.; Gómez-Sal, P.; del Real, P. A.; Royo, P. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 22-27. (b) Gómez, R.; Green, M. L. H.; Haggitt, J. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 939-946. (c) Jochmann, P.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2013**, *32*, 7503-7508. (d) Sarazin, Y.; Wright, J. A.; Harding, D. A. J.; Martin, E.; Woodman, T. J.; Hughes, D. L.; Bochmann, M. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1494-1501. (e) Pang, K.; Rong, Y.; Parkin, G. *Polyhedron* **2010**, *29*, 1881-1890. (f) Schnee, G.; Fliedel, C.; Avilés, T.; Dagorne, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3699-3709.

- (52) (a) Christoffers, J.; Bergman, R. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2266-2267. (b) Knüppel, S.; Fauré, J.-L.; Erker, G.; Kehr, G.; Nissinen, M.; Fröhlich, R. *Organometallics* **2000**, *19*, 1262-1268. (c) Tumay, T. A.; Kehr, G.; Frohlich, R.; Erker, G. *Dalton Trans.* **2009**, 8923-8928.
- (53) Sarazin, Y.; Rosca, D.; Poirier, V.; Roisnel, T.; Silvestru, A.; Maron, L.; Carpentier, J. F. *Organometallics* **2010**, *29*, 6569-6577.

**Capítulo 4:**  
**Polimerización de *rac* y L-lactida.**

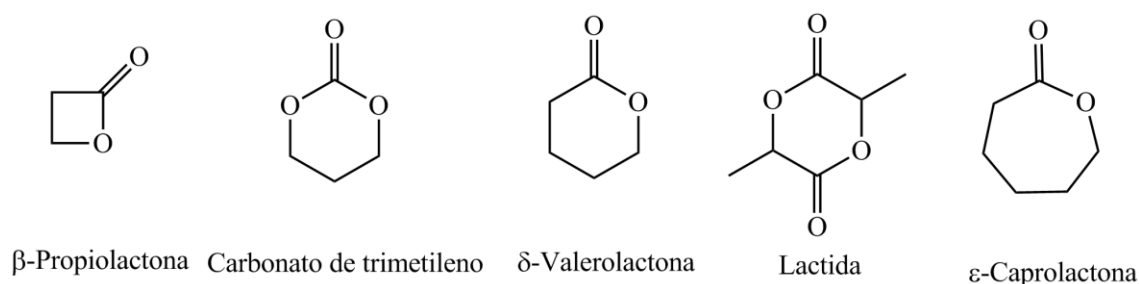


## 4.1 Introducción.

El siglo XX ha representado un importante desarrollo en el uso de diferentes tipos de materiales poliméricos en distintas actividades de la vida social. Fundamentalmente conviene destacar, en este sentido, el uso de las poliolefinas. Materiales como polietileno, polipropileno, poliestireno, poliisopreno o polimetacrilato de metilo y sus copolímeros se han utilizado para una amplia variedad de aplicaciones. Los derivados poliolefínicos presentan muchas ventajas, pero también grandes inconvenientes. Una de sus principales desventajas es que provienen de derivados del petróleo, y debido a que es un recurso finito y a la creciente demanda mundial, su precio está aumentando considerablemente. Además, como consecuencia de la alta durabilidad de este tipo de materiales, sus desechos son difícilmente eliminables del medio ambiente, lo que supone un serio problema ecológico.

Para intentar solventar los inconvenientes antes citados se ha llevado a cabo una intensa labor de investigación, buscando nuevos materiales que sean capaces de sustituir a los polímeros olefínicos tradicionales. Los poliésteres y los policarbonatos alifáticos presentan unas propiedades mecánicas y térmicas muy similares a los polímeros derivados del petróleo, por lo que han atraído la atención de la comunidad científica como candidatos para reemplazar a las poliolefinas.

Los poliésteres presentan la ventaja de ser biodegradables, es decir, se descomponen mediante la acción de agentes biológicos. Por ello, son muy interesantes para la fabricación de objetos desechables, tales como bolsas, productos de menaje, embalajes, etc...<sup>1</sup> Otra de las propiedades que los hacen muy interesantes es su biocompatibilidad. Un material es biocompatible si no causa efectos adversos, tales como alergias, irritaciones o reacciones inmunitarias cuando se encuentra en contacto con un tejido orgánico. Debido a sus propiedades, se utilizan en la fabricación de material biosanitario y farmacológico. Implantes temporales, clavos y tornillos sanitarios, hilo de sutura o transporte de fármacos son algunos ejemplos de este tipo de aplicaciones. Por tanto, son interesantes tanto en materiales *commodity* como en materiales de altas prestaciones.



**Figura 1:** distintos tipos de monómeros que se emplean para preparar poliésteres y policarbonatos.

En la figura 1 se ilustran distintos tipos de monómeros que se emplean para preparar los citados poliésteres y policarbonatos. El monómero lactida (LA) es especialmente interesante, ya que proviene de fuentes renovables. Es el dímero cíclico del ácido láctico, que puede ser obtenido por la fermentación de azúcares presentes en la patata, maíz, remolacha etc.

Mediante un proceso catalítico de polimerización del monómero adecuado se puede llegar a obtener el poliéster o policarbonato buscado. Como catalizadores se han empleado multitud de complejos metálicos, normalmente basados en derivados de metales de los grupos 1-4 y 12-14 y el estudio de los citados procesos catalíticos ha sido tratado en multitud de artículos de revisión.<sup>2</sup> Eliminar las trazas de catalizador de la matriz polimérica final suele ser un proceso complicado. Además, los polímeros biodegradables se emplean en biomedicina y farmacología, lo que hace que desarrollar catalizadores con metales de baja o nula toxicidad sea un objetivo interesante. Metales como sodio, potasio, magnesio, calcio o cinc son muy interesantes de cara a conseguir dicho fin.

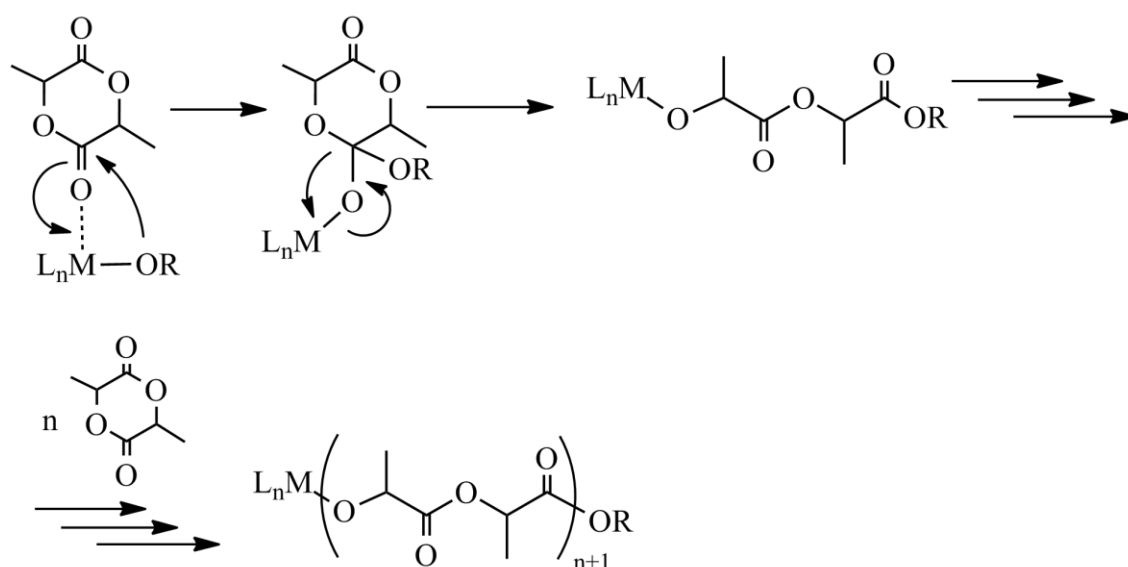
#### 4.1.1 Mecanismos de polimerización.

El proceso por el cual se obtienen poliésteres o policarbonatos a partir de los monómeros cíclicos antes citados se conoce como polimerización por apertura de anillo o ROP, por sus siglas en inglés. Los procesos de polimerización suelen llevarse a cabo en presencia de un catalizador, generalmente un compuesto metálico inorgánico u organometálico. En un primer paso, el átomo metálico del catalizador actúa a modo de ácido de

Lewis, uniéndose al oxígeno del grupo carbonilo del monómero correspondiente. De esta manera, se acentúa el carácter electrófilo del carbono de dicho grupo, facilitando su ataque a un grupo nucleófilo presente en el medio.

El mecanismo que sigue el proceso de polimerización depende del origen de dicho grupo nucleófilo. Por ello, se puede hablar de mecanismo por coordinación-inserción o de monómero activado.

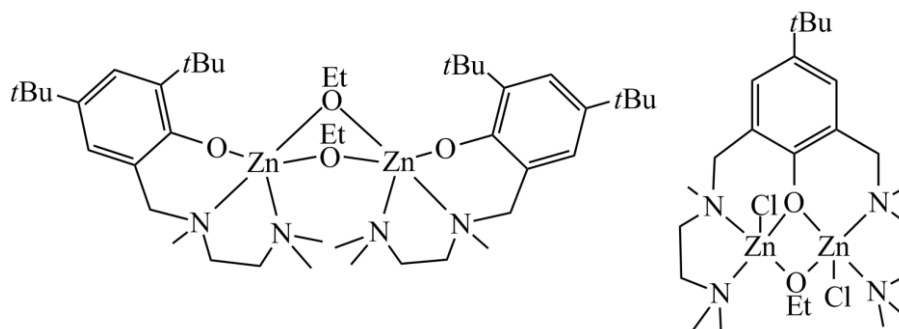
El mecanismo de coordinación-inserción es típico de catalizadores en los que el grupo nucleófilo se encuentra unido covalentemente al metal y dicho grupo suele ser un alcóxido o un amido.<sup>3</sup> En la figura 2 se ilustra el ciclo catalítico propuesto en el mecanismo de coordinación-inserción.



**Figura 2:** mecanismo de coordinación-inserción.

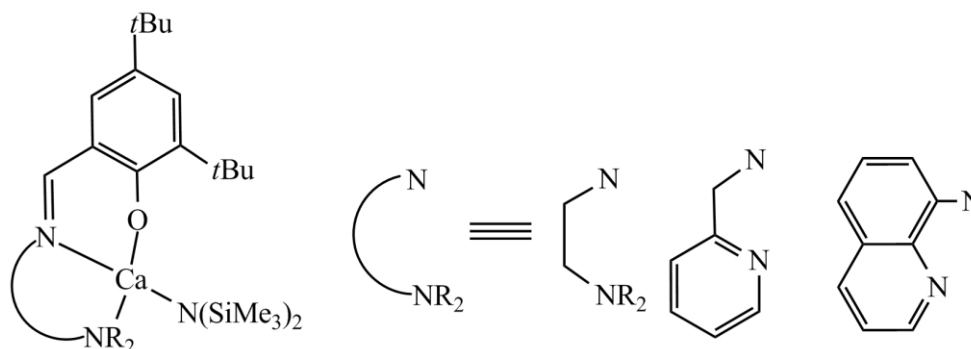
El mecanismo de coordinación-inserción es típico de catalizadores de metales de los grupos 3 y 4,<sup>3e-k</sup> aunque también hay catalizadores de magnesio, calcio y cinc que polimerizan ésteres cíclicos por esta vía. Ejemplos representativos de complejos de cinc estabilizados con ligandos aminofenoxo se ilustran en la figura 3.<sup>3b,4</sup> En los compuestos anteriores el ligando puede presentar uno o dos grupos *N,N,N'*-trimetiletilendiamino. Mientras que en el primer caso el compuesto presenta un solo centro

metálico por ligando en el segundo presenta dos centros metálicos por cada ligando.



**Figura 3:** complejos de cinc estabilizados con ligandos aminofenoxo.

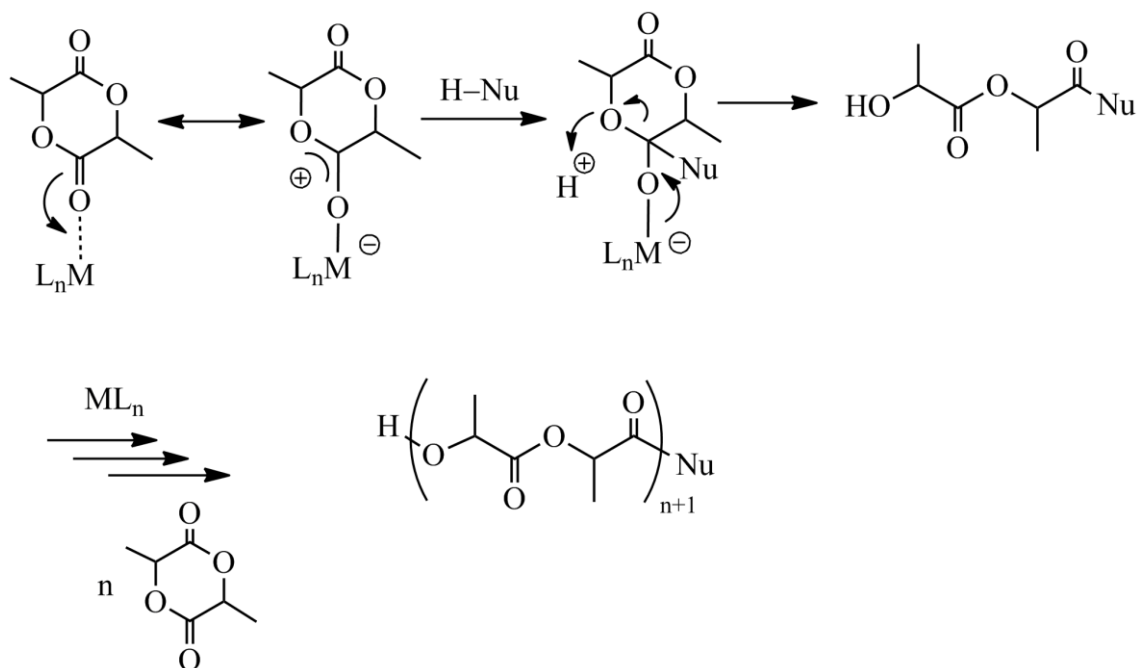
Se han descrito catalizadores de calcio estabilizados con ligandos tipo iminofenoxo tridentados, como los que se puede ver en la figura 4 que polimerizan lactida y carbonato de trimetileno mediante el mecanismo de coordinación-inserción.<sup>5</sup>



**Figura 4:** complejos de calcio estabilizados con ligandos iminofenoxo.

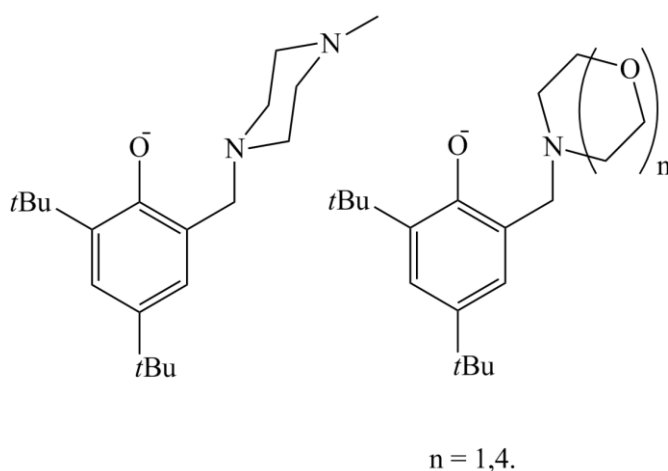
En cambio, en el mecanismo de monómero activado el grupo nucleófilo suele ser un agente externo, típicamente un alcohol o una amina,<sup>6</sup> al cual se le denomina coiniador. Mediante coordinación del monómero al centro metálico y posterior ataque nucleófilo del coiniador a la molécula del monómero coordinada se produce la apertura del anillo y el proceso de polimerización. El mecanismo de monómero activado suelen seguirlo complejos que no poseen grupos coordinados al metal con un marcado carácter nucleófilo (Figura 5).





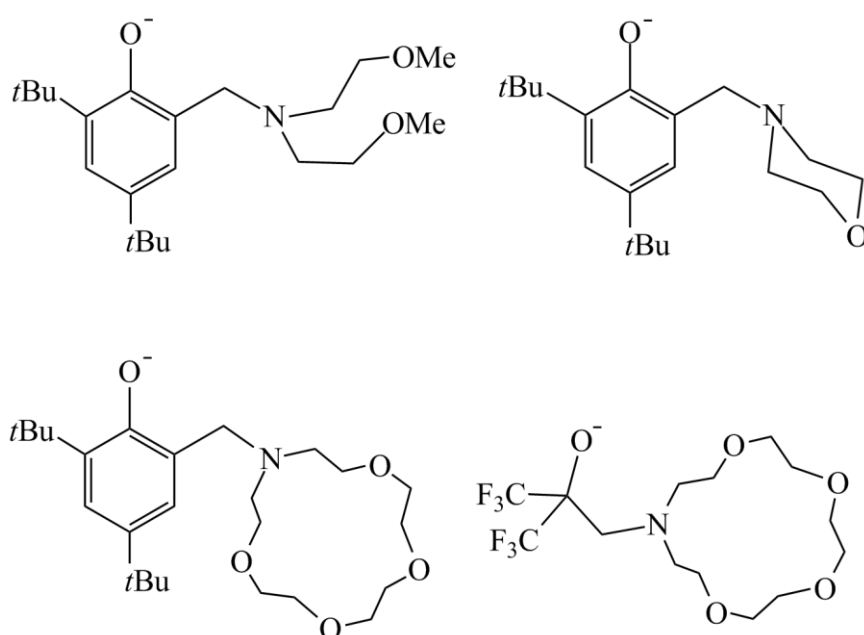
**Figura 5:** mecanismo de monómero activado.

Los compuestos de metales alcalinos suelen actuar bajo un mecanismo de monómero activado. En la bibliografía hay descritos complejos de litio, sodio y potasio con ligandos fenoxo funcionalizados con grupos dadores, como los descritos en la figura 6.<sup>6b,6c</sup> Con los derivados anteriores se han encontrado evidencias experimentales que indican que, cuando actúan como catalizadores de procesos ROP, lo hacen a través de un mecanismo de monómero activado.



**Figura 6:** ligandos empleados en la síntesis de complejos de metales alcalinos.

Los compuestos catiónicos también suelen seguir el mecanismo de monómero activado. Debido a la acidez de Lewis del centro metálico de los derivados catiónicos los grupos unidos al metal tienen un carácter nucleófilo muy débil, y por ello tienen tendencia a seguir este mecanismo. Los ligandos que se ilustran en la figura 7 han sido empleados para preparar complejos catiónicos de magnesio, calcio y cinc,<sup>6a,7</sup> los cuales polimerizan L-lactida mediante un mecanismo de monómero activado, requiriendo la presencia de alcohol bencílico o *isopropanol* como coiniador en el medio de reacción.

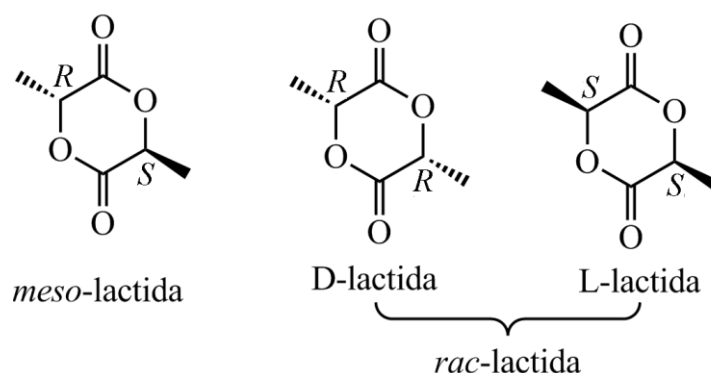


**Figura 7:** ligandos empleados en la preparación de compuestos catiónicos.

En ambos casos, la polimerización de ésteres cíclicos suele tener carácter de polimerización viva. Por ello, las polidispersidades de los polímeros son bajas y el peso molecular obtenido aumenta de forma lineal con la conversión y es proporcional a la relación monómero-coiniador.

#### 4.1.2 Polimerización de lactida y estereoselectividad.

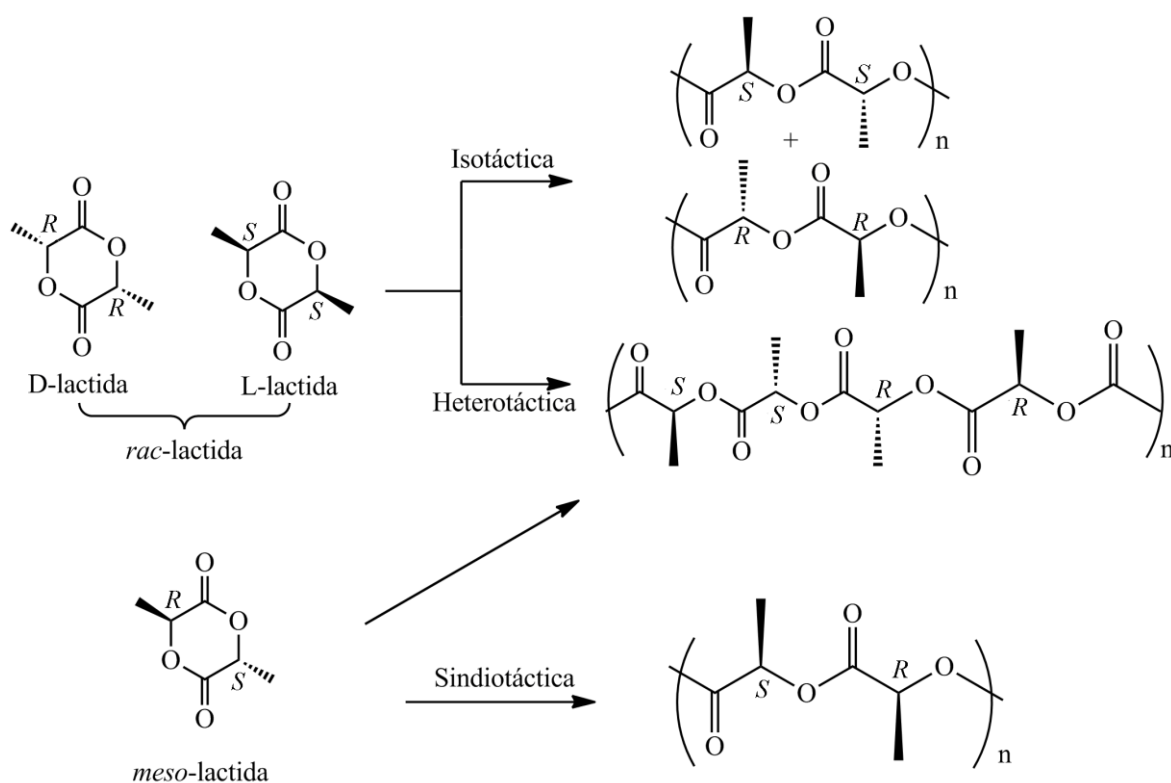
Dentro de los monómeros que pueden ser polimerizados mediante ROP, la lactida es un caso singular, ya que posee dos centros estereogénicos. Dependiendo de la disposición relativa de ambos centros la molécula puede tener tres estereoisómeros distintos. Por un lado, se puede hablar de L o D-lactida (L-LA y D-LA) si los grupos metilo se encuentran hacia el mismo lado, con configuraciones S o R respectivamente en los carbonos estereogénicos. Los compuestos son enantiómeros entre sí y la mezcla racémica de ambos se denomina *rac*-lactida. Por el otro, se habla de *meso*-lactida cuando los carbonos asimétricos tienen configuraciones opuestas (Figura 8).



**Figura 8:** distintos isómeros de la molécula de lactida.

Dependiendo del isómero empleado en el proceso catalítico el polímero resultante puede tener distintas microestructuras, cada una con unas propiedades físicas distintas. Los *polímeros isotácticos* son aquellos en los que todos los centros estereogénicos tienen la misma configuración (*RRRR*... o *SSSS*...) y se obtienen si se polimerizan por separado la D o L-LA. Los polímeros isotácticos también se pueden obtener empleando *rac*-LA si el catalizador es capaz de polimerizar selectivamente cada uno de los enantiómeros por separado. Los *polímeros heterotácticos* (*SS-RR-SS-RR*...) son aquellos en los que los dos enantiómeros se incorporan a la

cadena polimérica consecutivamente y se puede alcanzar empleando *rac*-LA o *meso*-LA como monómero. Los *polímeros sindiotácticos* se obtienen a partir de *meso*-lactida y los centros asimétricos de la cadena tienen configuraciones opuestas (*SR-SR-SR-SR...*). Finalmente, los *polímeros atácticos*, son aquellos en los que los monómeros se incorporan al azar, pudiendo obtenerse tanto desde la *rac* como la *meso*-LA. Las distintas microestructuras se resumen en la figura 9.

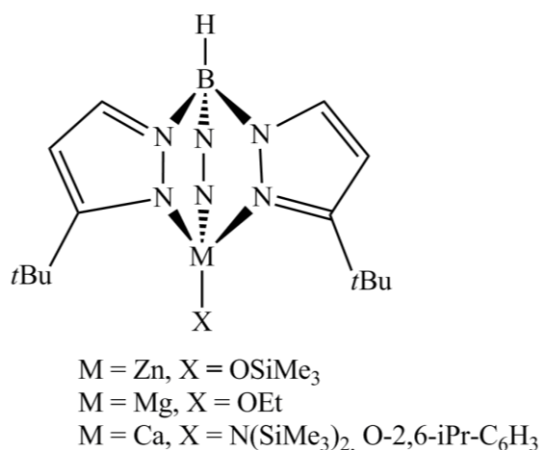


**Figura 9:** distintas microestructuras de PLA.

La obtención de cada una de las distintas microestructuras dependerá de la selectividad del catalizador por cada uno de los distintos isómeros. La selectividad de las polimerizaciones se determina mediante la probabilidad de formar una nueva diada racémica ( $P_r$ ) o meso ( $P_m$ ). Dicha selectividad depende, fundamentalmente, de la congestión estérica alrededor del centro metálico, que, a su vez, puede quedar influenciada por la naturaleza del centro metálico o por la naturaleza de los ligandos coordinados. Por ello, el

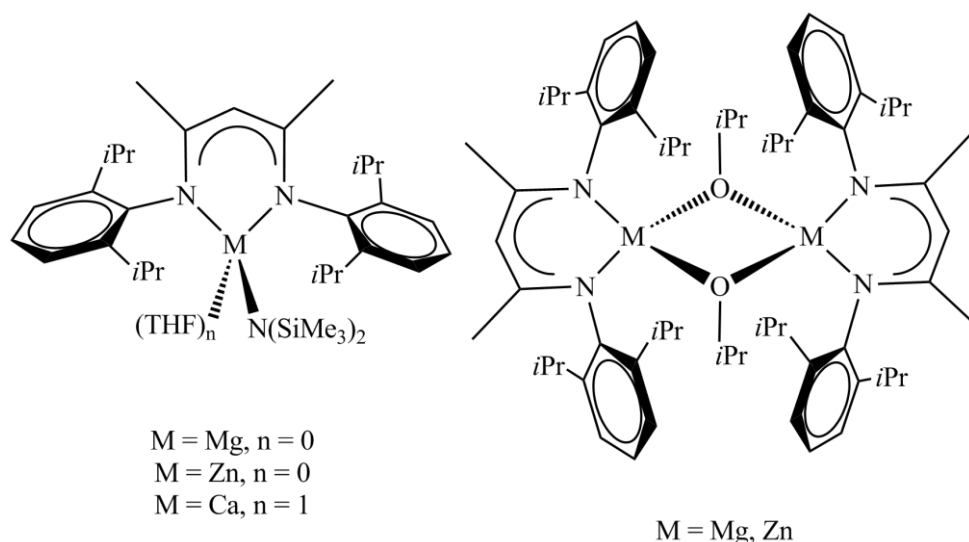
empleo de ligandos voluminosos ha resultado ser clave a la hora de preparar cada uno de los distintos tipos de polímeros de forma selectiva.

Así por ejemplo, los complejos de magnesio, calcio y cinc estabilizados con ligandos tris(pirazolil)borato (Tp) han mostrado ser selectivos en la polimerización de lactida,<sup>8</sup> mostrándose en la figura 10 algunos de los compuestos empleados. En concreto, el derivado de calcio es capaz de polimerizar *rac*-lactida para dar polilactida heterotáctica con un valor de  $P_r > 0.90$ .



**Figura 10:** complejos tris(pirazolil)borato de magnesio, calcio y cinc.

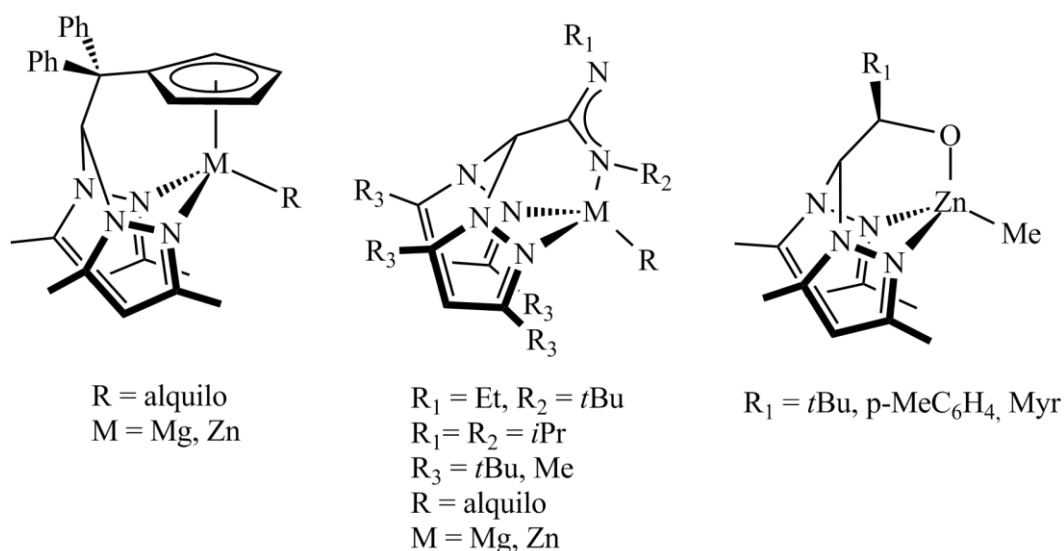
Los complejos con ligandos  $\beta$ -dicetoiminato (BDI) son muy interesantes a la hora de estudiar cómo afecta el entorno del centro metálico a la estereoselectividad del proceso catalítico. Se han conseguido preparar los derivados bis(trimetilsilil)amido para los citados tres metales<sup>3a,8b</sup> (Figura 11). En cambio, los derivados alcoxo sólo han podido ser aislados para magnesio y cinc.



**Figura 11:** compuestos con ligandos BDI.

Cuando se emplea el complejo de cinc como catalizador se forman polilactidas heterotácticas mientras que con los derivados de magnesio y calcio se obtienen polímeros atácticos. Por tanto, la estereoselectividad del proceso está relacionada con la congestión estérica alrededor del centro metálico. Cuando se varía el centro metálico de cinc a otros de mayor tamaño, como magnesio y calcio, el impedimento estérico alrededor del metal disminuye y se observa una menor selectividad. Con el objetivo de aumentar la estereoselectividad del proceso catalítico se ha modificado el ligando BDI, sustituyendo los grupos *iPr* por grupos hemilábiles OMe. Se han preparado los derivados de magnesio y cinc con uno o dos grupos OMe,<sup>3c,9</sup> sin embargo apenas se logra mejorar los valores de heterotacticidad de los polímeros formados.

El ligando Tp se puede modificar sustituyendo uno de los grupos pirazol por otro grupo con átomos con capacidad dadora, denominándose heteroescorpionato. Se han preparado ligandos donde dicho grupo puede ser amidinato,<sup>10</sup> ciclopentadienuro,<sup>11</sup> o alcoxo<sup>12</sup> (Figura 12). De nuevo, se vuelve a observar la tendencia anterior, de modo que al aumentar el impedimento estérico de los ligandos se logra aumentar el valor de  $P_r$ .

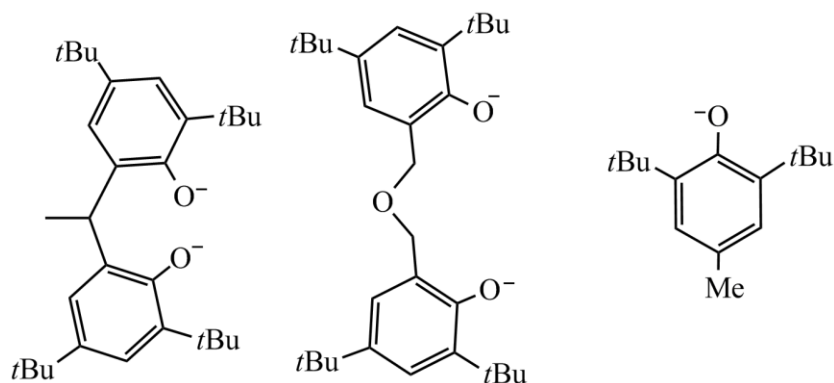


**Figura 12:** complejos con ligandos heteroescorpionato.

#### 4.1.3 Influencia del metal en la actividad catalítica.

La actividad es una de las propiedades que más se tienen en cuenta a la hora de evaluar un compuesto como catalizador. En los procesos de polimerización de lactida, la actividad depende, en gran medida, de la naturaleza del centro metálico. Una vez revisados y analizados los factores que afectan a la estereoselectividad del proceso catalítico, en el apartado anterior, seguidamente se comentará cómo las propiedades del centro metálico afectan a la actividad.

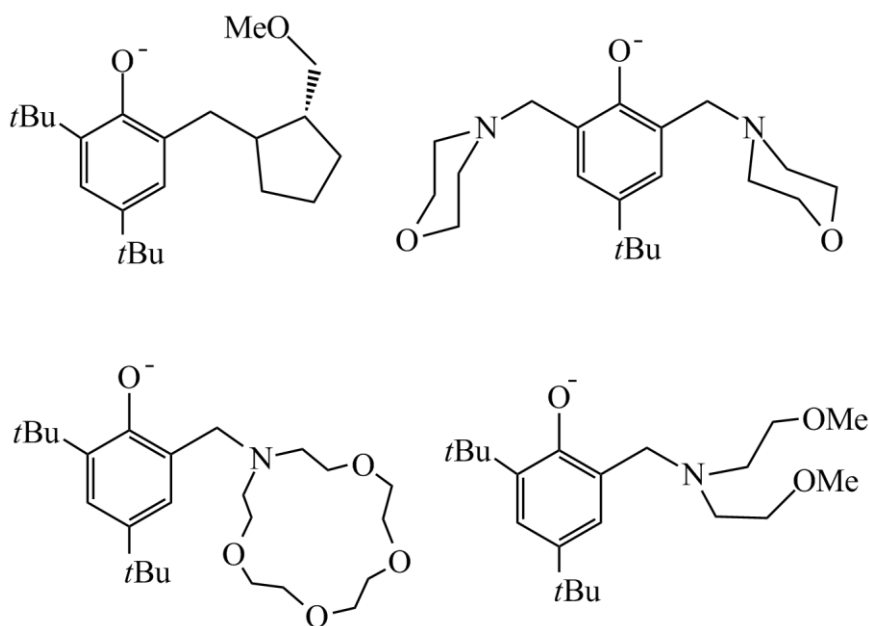
En la bibliografía existen multitud de ejemplos en los que se pone de manifiesto la influencia que tiene el centro metálico en la actividad del catalizador. Al centrarse en los catalizadores de litio, sodio y potasio con ligandos bisfenoxo como los representados en la figura 13, se observa que la actividad crece según se desciende en el grupo.<sup>13</sup> El comportamiento anterior se mantiene incluso al introducir modificaciones en el ligando, tales como variaciones en el puente<sup>14</sup> o la incorporación de grupos hemilábiles con capacidad dadora.<sup>15</sup> Los complejos de metales alcalinos con ligandos con un solo grupo fenoxo (BHT, 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol) (Figura 13) también siguen esta tendencia.<sup>6b,6c,16</sup>



**Figura 13:** ligandos empleados en la preparación de complejos con metales alcalinos.

Los complejos de magnesio, calcio y cinc también presentan la tendencia de mayor actividad cuanto menor electronegatividad del metal. De esta forma, los complejos de los tres metales con los ligandos *tis*(pirazolil)borato y  $\beta$ -dicetoiminato que se ilustran en las figuras 10 y 11 siguen el orden de reactividad  $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Zn}$ .

En complejos de metales alcalinotérreos y cinc con ligandos aminoéterfenoxo como los descritos en la figura 14,<sup>17</sup> de nuevo la actividad del catalizador aumenta según el orden  $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Zn}$ .



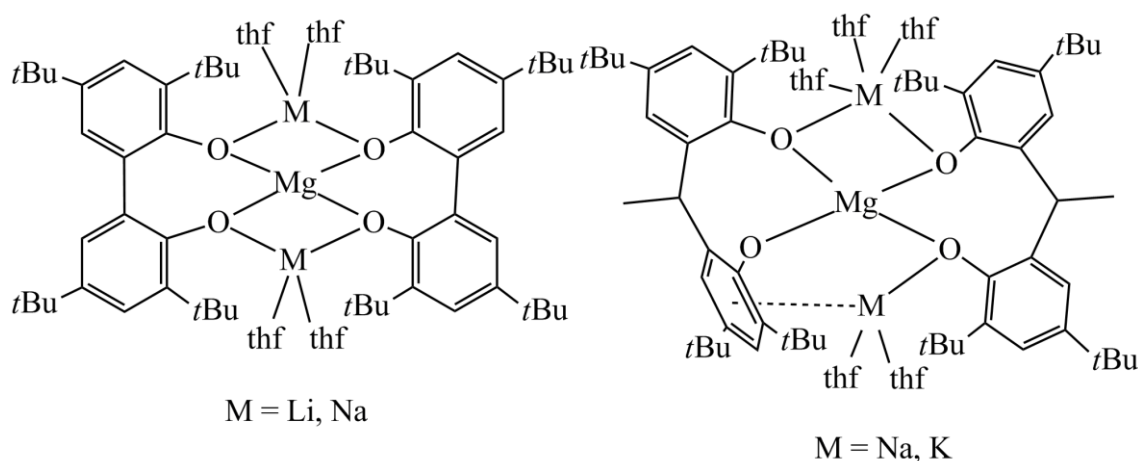
**Figura 14:** ligandos aminoéter fenolato.



La tendencia general de mayor actividad conforme disminuye la electronegatividad del metal se atribuye a la mayor polaridad de enlace M–O y la influencia que tiene en el mecanismo de polimerización. De esta forma, se realiza el carácter electrofílico del átomo de carbono del grupo carbonilo y el ataque del grupo nucleofílico a otra molécula de monómero en las etapas de propagación se da con mayor facilidad, por lo que el proceso de polimerización es más rápido. La influencia del metal en la velocidad de polimerización también se puede explicar desde el punto de vista del tamaño del metal. Conforme aumenta se favorece la coordinación de una nueva molécula de monómero y la etapa de propagación es más rápida.

#### 4.1.4 Compuestos heterobimetálicos.

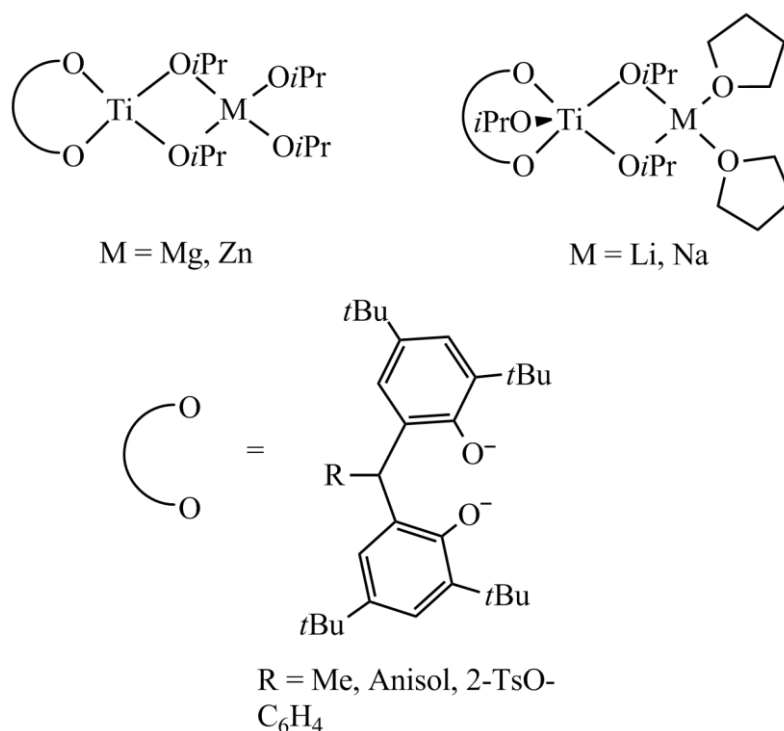
Los compuestos heterobimetálicos de metales alcalinos y alcalinotérreos también han demostrado ser catalizadores efectivos a la hora de polimerizar ésteres cíclicos. En concreto se han utilizado complejos de magnesio y sodio o potasio estabilizados con ligandos bisfenoxo (Figura 15).<sup>18</sup> También se han preparado compuestos similares empleando aluminio en vez de magnesio.<sup>19</sup>



**Figura 15:** compuestos heterobimetálicos usados en polimerización de lactida.

Los derivados de titanio presentan una baja actividad en polimerización de ésteres cíclicos debido a la alta oxofilia del metal. Con el propósito de incrementar la actividad de derivados de titanio, Lin y colaboradores han

preparado distintos compuestos heterobimetálicos de titanio con litio, sodio, magnesio o cinc (Figura 16).<sup>20</sup> Sin embargo, se observa que sólo los derivados de titanio y magnesio o titanio y cinc son más activos que los monometálicos de titanio. En cambio, los compuestos heterobimetálicos de titanio con metales alcalinos presentan una actividad similar a los monometálicos de titanio.



**Figura 16:** compuestos heterobimetálicos de titanio y metales alcalinos y alcalinotérreos.

#### 4.1.5 Plan de trabajo y objetivos.

A la vista de lo expuesto anteriormente, nos planteamos los siguientes objetivos dentro de este capítulo.

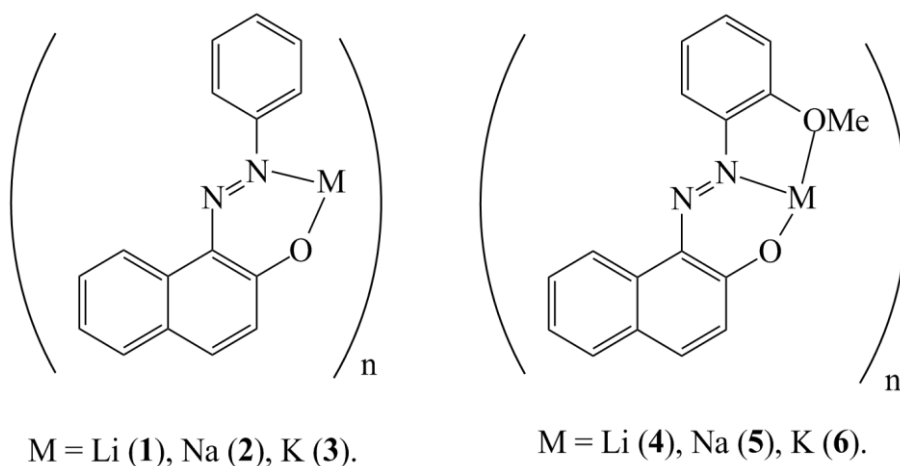
1. Estudiar el comportamiento de los compuestos homometálicos de elementos alcalinos, alcalinotérreos y cinc **1-12** descritos en el capítulo 2 como catalizadores/iniciadores en procesos de polimerización de L-lactida.
2. Expandir dicho estudio catalítico empleando *rac*-lactida como monómero para comprobar la selectividad de los compuestos anteriores.

3. Estudiar el comportamiento del compuesto heterometálico **15** como catalizador/iniciador en procesos de polimerización de *rac*-lactida y comparar los resultados con los encontrados en los compuestos homometálicos **1-12**.
4. Determinar el mecanismo de polimerización que siguen los compuestos **1-12** y **15**.

## 4.2 Discusión de resultados.

### 4.2.1 Polimerización de L-lactida con los compuestos de metales alcalinos 1-6.

Los compuestos de metales alcalinos  $[M\{\kappa^n-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_4R))\}]_n$  ( $R = H$ ,  $n = 2$ ;  $M = Li$  (**1**),  $Na$  (**2**) y  $K$  (**3**);  $R = OMe$ ,  $n = 3$ ;  $M = Li$  (**4**),  $Na$  (**5**) y  $K$  (**6**)) han sido examinados como catalizadores/iniciadores en la polimerización de lactida de forma exhaustiva. Con el objetivo de optimizar el proceso catalítico se ha estudiado cómo afectan varios factores a la actividad del catalizador y a la estructura del polímero formado.



**Figura 17:** catalizadores de metales alcalinos **1-6** empleados en polimerización de L-lactida.

De forma general las pruebas catalíticas se llevan a cabo con una relación  $[M]:[BzOH]:[L-LA]$  1:1:100. En todos los casos se emplea 35  $\mu\text{mol}$  de especie activa (centros metálicos) y 35  $\mu\text{mol}$  de alcohol bencílico como coiniador. El volumen de disolvente empleado es de 5 mL en todas las pruebas. La concentración, tanto de especie activa, como de coiniador es de 7  $\text{mmol L}^{-1}$ . Las condiciones utilizadas son similares a otras previamente encontradas en la bibliografía.<sup>2d,2g</sup> Los resultados obtenidos en las pruebas de polimerización se resumen en la tabla 1.

El *disolvente* en el que se lleva a cabo el proceso catalítico afecta considerablemente al comportamiento del catalizador. Los disolventes más habituales en los que se suele llevar a cabo los procesos de polimerización de lactida suelen ser THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y tolueno. Para conocer cuál de ellos es el que mejor rendimiento ofrece se realiza un estudio comparativo entre los tres. Cuando las pruebas se realizan en THF la actividad de los catalizadores se reduce de forma apreciable. Por ello, es necesario aumentar la temperatura hasta los 70 °C para obtener valores de conversión altos. En cambio, cuando las polimerizaciones se llevan a cabo en tolueno como disolvente la actividad catalítica aumenta y, en consecuencia, a temperatura ambiente se observan conversiones altas. Además, los tiempos de reacción bajan de 10-90 minutos a tan solo 1 ó 2 minutos en el caso de los compuestos de sodio y potasio **3** y **5**. Cuando se emplean disolventes halogenados, como diclorometano, no se observa una diferencia apreciable respecto a tolueno en cuanto a la actividad catalítica (Pruebas 11 y 12, Tabla 1). La diferencia de actividad se puede atribuir a la capacidad coordinante del THF, que puede desplazar las moléculas de lactida de la esfera de coordinación del metal y bloquear su acidez de Lewis. En consecuencia, se observa una menor actividad catalítica.

**Tabla 1:** pruebas de polimerización de L-lactida con los catalizadores **1-6**.

Prueba	Cat.	Disolv.	Temp (°C)	Tiempo (min.)	Conv (%)	M <sub>n</sub> calc <sup>a</sup> (g mol <sup>-1</sup> )	M <sub>n</sub> exp <sup>b</sup> (g mol <sup>-1</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	[Li] <b>1</b>	THF	70	90	92	13356	8553	1,54
2	[Li] <b>1</b>	Tolueno	25	30	88	12780	7945	1,22
3	[Li] <b>4</b>	THF	70	90	77	11196	5694	1,24
4	[Na] <b>2</b>	THF	70	10	93	13788	8771	1,67
5	[Na] <b>2</b>	Tolueno	25	2	99	14508	5678	1,79
6	[Na] <b>2</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-20	15	33	-	-	-
7	[Na] <b>5</b>	THF	70	90	90	13068	6993	1,91
8	[Na] <b>5</b>	Tolueno	25	2	96	13932	6133	1,09
9	[Na] <b>5</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-20	15	21	-	-	-
10	[K] <b>3</b>	THF	70	10	95	13788	6861	1,3
11	[K] <b>3</b>	Tolueno	25	1	100	14508	5545	1,74
12	[K] <b>3</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	1	100	14508	8820	1,78
13	[K] <b>3</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	1	99	14508	7945	1,15
14	[K] <b>3</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-20	2	97	14076	7270	1,14
15	[K] <b>6</b>	THF	70	10	93	13788	8771	1,67
16	[K] <b>6</b>	Tolueno	25	1	100	14508	8229	1,99

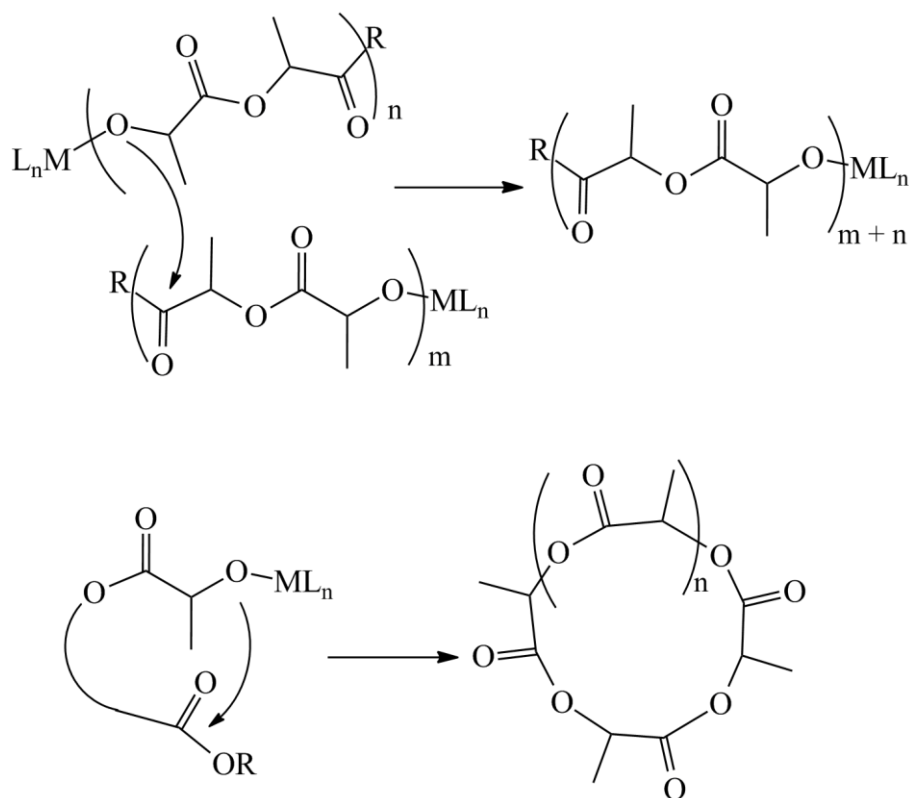
Condiciones: [M] = 7 mmol L<sup>-1</sup>, [M]:[BzOH]:[L-LA] 1:1:100. <sup>a</sup> M<sub>n</sub> = M<sub>m</sub> (LA) x Conversión x ([LA]/[M]) + M<sub>m</sub> (BzOH). <sup>b</sup> Obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC) en THF y corregido con un factor de 0,58.<sup>21</sup>

Como se ha explicado en la introducción del presente capítulo, la naturaleza del *centro metálico* alcalino que compone el catalizador/iniciador afecta considerablemente a la actividad catalítica. Al bajar en el grupo 1 aumenta el tamaño y el carácter electropositivo del metal, lo que se traduce en un aumento de la actividad catalítica, comportamiento que ha sido observado previamente en otros catalizadores de litio, sodio y potasio.<sup>13-14,16,22</sup> De esta forma, se observa una disminución sustancial del tiempo de reacción al bajar en el grupo 1, tal y como reflejan las pruebas 2, 5, y 11 o 3, 7 y 15. El derivado de litio **1** necesita 30 minutos para alcanzar una conversión del 88%, mientras que los derivados de sodio y potasio **2** y **3** dan conversiones cuantitativas en 2 y 1 minuto respectivamente. Cabe destacar que el derivado de potasio **3** presenta una apreciable actividad incluso a -20 °C. Cuando se emplea dicho compuesto como catalizador se obtiene un 97% de conversión en 2 minutos (Prueba

14). El aumento de la actividad al pasar de litio a sodio y potasio se observa en los dos ligandos empleados para estabilizar los centros metálicos, pues cuando se emplean los catalizadores **4**, **5**, y **6** se observa la misma tendencia, como reflejan las pruebas 3, 7 y 15. Por tanto, los catalizadores de metales alcalinos **1-6** siguen la tendencia observada en la bibliografía de mayor actividad al bajar en el grupo 1.

También se ha estudiado la influencia de la naturaleza del ligando que estabiliza el complejo. De esta forma, si se comparan las actividades de los compuestos que presentan el mismo metal pero ligandos con sustituyentes diferentes se aprecia que sus actividades son distintas. Los compuestos estabilizados con el ligando 1-(2'-metoxi)fenilazo-2-naftoxo son menos activos que los derivados que no poseen el grupo metoxo en el ligando. La menor actividad encontrada se puede explicar por la coordinación de dicho grupo al centro metálico. De esta manera, el metal es menos deficitario electrónicamente y, por tanto, menos ácido de Lewis. El bloqueo de posiciones de coordinación del metal por parte del grupo metoxo del ligando también puede ser responsable del comportamiento observado. Como consecuencia de ello, la coordinación de moléculas de monómero y, por tanto, las etapas de propagación se ven impedidas, lo que conlleva una menor actividad del catalizador.

Si se analizan las *estructuras de los polímeros* formados con los catalizadores **1-6** se observa que en todos los casos los pesos moleculares promedio son sensiblemente menores que los valores teóricos. La disminución del peso molecular con respecto al valor teórico se ha asociado a la presencia de reacciones laterales de transesterificación,<sup>23</sup> que se producen cuando el grupo alcóxido de la cadena creciente efectúa un ataque nucleofílico sobre un carbono carbonílico de una cadena polimérica. Si ambos grupos pertenecen a la misma cadena polimérica se habla de transesterificación intramolecular, en cambio, si pertenecen a cadenas distintas se denomina intermolecular (Esquema 1).



**Esquema 1:** mecanismos de transesterificación intermolecular (arriba) e intramolecular (abajo).

Exceptuando el compuesto **3**, el valor de peso molecular de los polímeros es levemente mayor cuando son preparados en THF (8553-8771 g mol<sup>-1</sup>) que cuando son sintetizados en tolueno (8229 y 5545 g mol<sup>-1</sup>). En el caso del derivado de potasio **3**, los valores de peso molecular son mayores cuando las polimerizaciones se llevan a cabo en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Pruebas 12, 13 y 14).

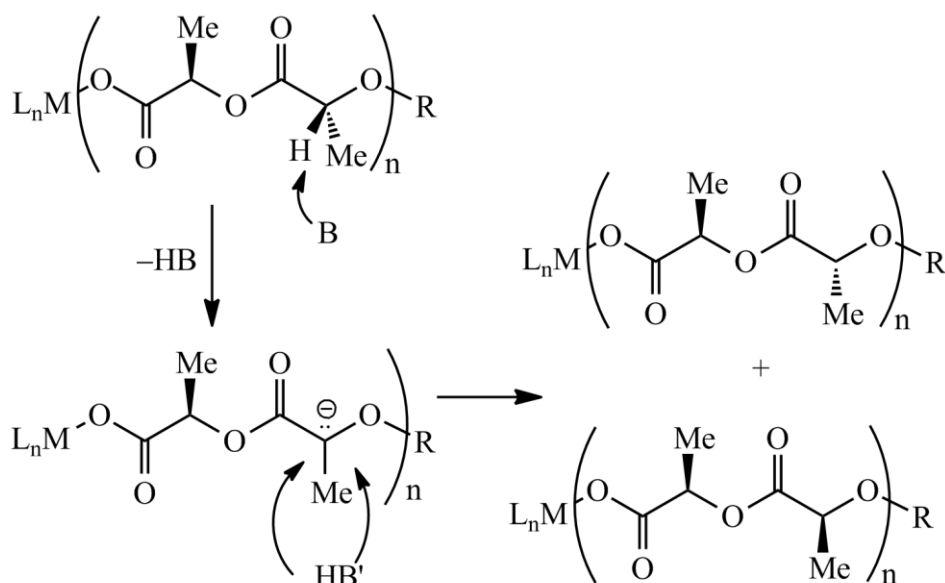
Los datos de polidispersidad presentan valores dispares, dependiendo de las condiciones en las que se lleven a cabo las pruebas catalíticas. Cuando se emplea THF se obtienen distribuciones de peso molecular más estrechas con los catalizadores **2**, **3** y **6**. Sin embargo, ocurre el efecto contrario con los derivados de litio y sodio **1** y **5** y en este sentido llama la atención los resultados del compuesto **5**. Al emplear THF como disolvente se obtiene un índice de polidispersidad ancho (1,91) pero en tolueno su valor se reduce considerablemente (1,09). De forma general, cuando se emplea el ligando 1-(2'-metoxi)fenilazo-2-naftoxo los valores de polidispersidad son ligeramente mayores, salvo en el caso de la prueba 8.



La **temperatura** afecta a los procesos catalíticos de polimerización, de tal modo que su aumento lleva consigo un incremento de la actividad de los catalizadores/iniciadores. Sin embargo, también implica un aumento de las reacciones laterales que puede sufrir el catalizador, pudiendo perderse el control sobre parámetros como la polidispersidad o la tacticidad del polímero. Cuando la temperatura se disminuye de 25 °C a 0 o -20 °C los valores de  $M_w/M_n$  se reducen de 1,78 a 1,15 y 1,14 respectivamente, tal y como reflejan las pruebas 12, 13 y 14 (estos estudios sólo se han podido llevar a cabo empleando el derivado de potasio **3** ya que es el único que presenta una actividad apreciable a baja temperatura).

En todos los casos se observan procesos de epimerización, hecho comprobable mediante los correspondientes espectros desacoplados de protón. Cuando se irradia la señal de los grupos metilo se observan tres señales en la zona de los protones COCHMe, una de ellas, mayoritaria, se debe a las tetradas *iii*, mientras que las otras dos son atribuidas a las tetradas *iis* e *isi*.<sup>3c,24</sup> Dado que el monómero de partida es ópticamente puro, sólo se debería observar la señal correspondiente a la tetrada *iii* y todos los grupos metilo deberían tener la misma configuración. La presencia de las otras dos se debe a la inversión de la configuración de los grupos metilo.

El aumento de las señales en el espectro desacoplado de protón es debido a que los catalizadores empleados en las pruebas presentan grupos ariloxo, que poseen una marcada basicidad, y a que los protones que se encuentran en posición  $\alpha$  respecto de los carbonos carbonílicos tienen cierto carácter ácido. Mediante una reacción ácido-base entre ambos grupos se forma el correspondiente carbanión y las impurezas presentes en el medio, tales como agua o alcoholes, pueden volver a protonar dicho grupo. La configuración del centro estereogénico del carbono inicial se puede conservar o invertir dependiendo de la cara del plano por la que se produzca la reacción de protonación. Las reacciones que se dan durante este proceso se resumen en el esquema 2.


**Esquema 2:** reacciones de epimerización.

En los sistemas en los que se utiliza compuestos de metales alcalinos como catalizadores/iniciadores es habitual emplear un alcohol externo como *coiniciador*.<sup>13a,13b,14-15,25</sup> La función de dicho alcohol es efectuar el primer ataque nucleófilo al carbono carbonílico del monómero, iniciando el proceso catalítico. La incorporación del coiniciador al sistema catalítico es especialmente útil cuando el catalizador/iniciador no posee grupos funcionales de carácter nucleófilo. Por otro lado, en la bibliografía se ha descrito que los catalizadores de metales alcalinos también pueden ser activos en ausencia de coiniciador.<sup>6b,6c,10b,13c,25</sup> Por ello, decidimos comprobar la actividad que presentan nuestros compuestos como catalizadores en ausencia de alcohol bencílico. En la tabla 2 se resumen las pruebas efectuadas bajo estas condiciones.

**Tabla 2:** pruebas de polimerización realizadas en ausencia de alcohol bencílico.

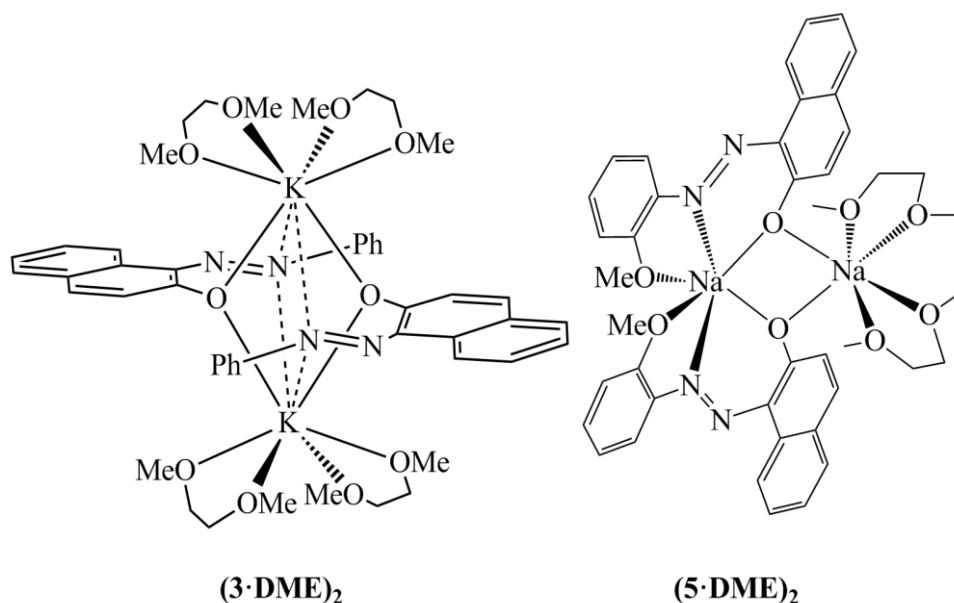
Prueba	Catalizador	Tiempo (min.)	Conv. (%)	$M_n$ calc <sup>a</sup> (g mol <sup>-1</sup> )	$M_n$ exp <sup>b</sup> (g mol <sup>-1</sup> )	$M_w/M_n$
17	[Na] <b>2</b>	4	97	13968	14439	2,2
18	[K] <b>3</b>	1	95	13680	8611	2,41

Condiciones: tolueno (5 mL) y 25 °C.  $[M] = 7 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[M]:[L\text{-}LA] \text{ } 1:100$ . <sup>a</sup>  $M_n = M_m (LA) \times \text{Conversión} \times ([LA]/[M])$ . <sup>b</sup> Obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC) en THF y corregido con un factor de 0,58.<sup>21</sup>

Los catalizadores de sodio y potasio **2** y **3** presentan una actividad similar en ausencia de coiniador a la que muestran en su presencia. Ambos compuestos dan conversiones altas en cortos períodos de tiempo (4 y 1 minuto para **2** y **3** respectivamente). Los pesos moleculares de los polímeros son superiores a los encontrados cuando las pruebas catalíticas se llevan a cabo en presencia de alcohol bencílico. En el caso del derivado de sodio **2** el valor de  $M_n$  obtenido es superior al valor teórico, lo que puede ser debido a que sólo una parte de los centros metálicos son activos en estas condiciones. Los índices de polidispersidad son mayores que los encontrados cuando las polimerizaciones se llevan a cabo en presencia de alcohol bencílico, pues pasan de 1,79 y 1,74 (Pruebas 5 y 11 en la Tabla 1) a 2,2 y 2,41 (Pruebas 17 y 18 en la Tabla 2). El aumento observado implica que las reacciones laterales de transesterificación aumentan, y por tanto, en ausencia de coiniador, los compuestos **2** y **3** ofrecen un menor control sobre el proceso de polimerización.

Cuando las polimerizaciones se llevan a cabo empleando alcohol bencílico como coiniador se observa por RMN- $^1\text{H}$  que el grupo benzoxo forma parte de la cadena polimérica, hecho que confirma que dicho grupo es el que inicia el crecimiento de las cadenas de PLA. Sin embargo, en ausencia de coiniador sólo se observan las señales atribuidas a los grupos  $\text{COCHCH}_3$  y metilo, y por ello se concluye que en ausencia de alcohol bencílico se forman cadenas de polilactida cíclicas (ver Esquema 1), comportamiento ya encontrado en otros complejos de metales alcalinos descritos en la literatura.<sup>6b,26</sup>

Para conocer si los compuestos descritos actúan como catalizadores que presentan estereoselectividad a la hora de polimerizar lactida se han llevado a cabo las pruebas utilizando la mezcla racémica de ambos enantiómeros (*rac*-lactida) y los resultados obtenidos se resumen en la tabla 3. El compuesto  $[\text{Na}\{\mu^2, \kappa^3\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_4\text{)(o-OCH}_3\text{))}\}\text{Na}\{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\}_2], (\mathbf{5}\cdot\mathbf{DME})_2$  se ha incluido en el estudio catalítico debido a que posee dos átomos de sodio sustituidos de forma desigual. Además, por comparación, se ha incluido el compuesto de potasio  $[\text{K}\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_5\text{))}\}\{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\}_2], (\mathbf{3}\cdot\mathbf{DME})_2$ .



**Figura 18:** compuestos (3·DME)<sub>2</sub> y (5·DME)<sub>2</sub> empleados como catalizadores en polimerización de *rac*-lactida.

Si se comparan las tablas 1 y 3 se observa que en ambos casos los catalizadores estudiados muestran un comportamiento similar. Los valores de  $P_r$  se han calculado a partir de los experimentos de RMN- $^1\text{H}$  desacoplado, teniendo en cuenta el valor de la integral de las tetradas *sis* e *isi*.<sup>3c,10d</sup> Dado que un polímero se considera atáctico si  $P_r = P_m = 0,5$ , se puede concluir que las muestras de PLA obtenidas en las pruebas 19-26 presentan unos valores de tacticidad moderados.

**Tabla 3:** polimerizaciones de *rac*-lactida con catalizadores de metales alcalinos **1**, **3**, (**3**·DME)<sub>2</sub>, **5**, (**5**·DME)<sub>2</sub> y **6**.

Prueba	Cat	Disolv	T (°C)	tiempo (min.)	Conv (%)	M <sub>n</sub> calc <sup>a</sup> (g mol <sup>-1</sup> )	M <sub>n</sub> exp <sup>b</sup> (g mol <sup>-1</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	P <sub>r</sub>
19	[Li] <b>1</b>	Tol	25	30	90	13068	5589	1,16	0,67
20	[Na] <b>5</b>	Tol	25	5	95	13788	7237	1,64	0,56
21	[Na] ( <b>5</b> ·DME) <sub>2</sub>	Tol	25	5	96	13932	7219	1,44	0,61
22	[K] <b>3</b>	THF	70	10	95	13788	8623	1,54	0,45
23	[K] <b>3</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-20	1	91	13212	7319	1,06	0,46
24	[K] <b>3</b>	Tol	25	1	100	14508	2802	1,30	0,47
25	[K] ( <b>3</b> ·DME) <sub>2</sub>	Tol	25	1	95	13788	8891	1,51	0,58
26	[K] <b>6</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-20	3	100	14508	6019	1,06	0,56

Condiciones: [M] = 7 mmol L<sup>-1</sup>, [M]:[BzOH]:[*rac*-LA] 1:1:100. <sup>a</sup> M<sub>n</sub> = M<sub>m</sub> (LA) x Conversión x ([LA]/[M]) + M<sub>m</sub> (BzOH). <sup>b</sup> Obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC) en THF y corregido con un factor de 0,58.<sup>21</sup>

El valor de *P<sub>r</sub>* obtenido para el catalizador de litio **1** es 0,67, siendo el más alto obtenido con los catalizadores monometálicos de metales alcalinos presentados en esta memoria. En cambio, el polímero preparado con el catalizador de potasio **3**, en condiciones similares, tiene un valor de *P<sub>r</sub>* de 0,47. La variación observada se puede explicar por el menor tamaño del átomo de litio con respecto al de potasio. De esta forma, el entorno metálico se encuentra más congestionado cuanto menor sea el radio del metal, lo que implica una mayor estereoselectividad del proceso catalítico. En la bibliografía se pueden encontrar ejemplos de metales de los grupos principales y de transición<sup>3a,8b,27</sup> que siguen el mismo comportamiento.

El ligando empleado para estabilizar los compuestos de metales alcalinos también influye en la microestructura del polímero. Si se comparan las entradas 20, 21, 24 y 25 se observa que, cuando la molécula de DME se coordina al centro metálico, aumenta el valor de *P<sub>r</sub>* del polímero obtenido. Los valores de *P<sub>r</sub>* de los catalizadores de sodio **5** y (**5**·DME)<sub>2</sub> son 0,56 y 0,61, mientras que en los derivados de potasio **3** y (**3**·DME)<sub>2</sub> son de 0,47 y 0,58 respectivamente. La explicación para este fenómeno es similar al caso anterior, al aumentar el índice de coordinación del metal aumenta el

impedimento estérico alrededor del centro metálico y, por tanto, la estereoselectividad del proceso catalítico. Los catalizadores  $(\mathbf{3}\cdot\text{DME})_2$  y  $(\mathbf{5}\cdot\text{DME})_2$  ofrecen una mejor estereoselectividad del proceso de polimerización. Además, ambos mantienen unos valores de actividad semejantes a los respectivos derivados sin DME coordinado, pues en condiciones similares ambos compuestos muestran valores de conversión semejantes a los que presentan **3** y **5**.

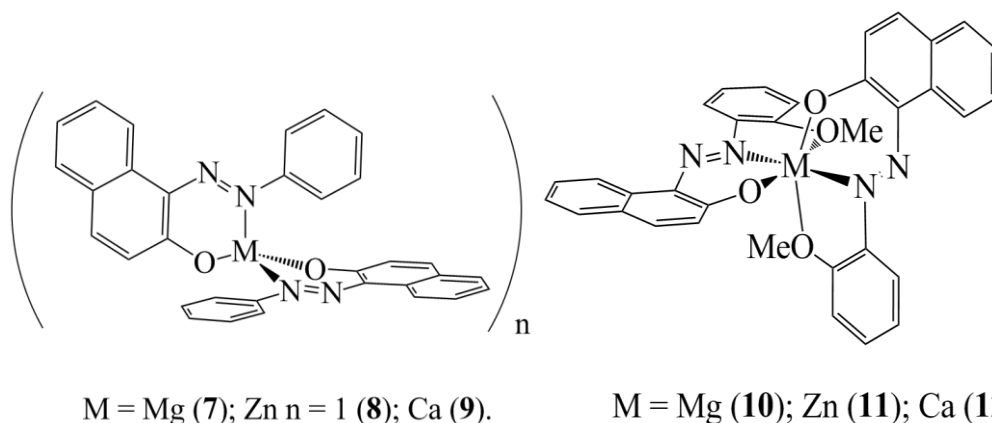
Cuando las polimerizaciones se llevan a cabo a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  con los complejos de potasio **3** y **6**, puesto que presentan una alta actividad incluso a esa temperatura, se observa que mejora el control sobre el proceso catalítico, como reflejan los valores de polidispersidad cercanos a 1 (1,06 en las Pruebas 23 y 26). Sin embargo, los valores de  $P_r$  son similares a los obtenidos a otras temperaturas y siguen correspondiendo con polímeros atácticos.

El peso molecular de los polímeros preparados con los compuestos de sodio **5** y  $(\mathbf{5}\cdot\text{DME})_2$  apenas varía, pues sus valores son 7237 y 7219  $\text{g mol}^{-1}$  respectivamente. Sin embargo, el peso molecular de la muestra preparada empleando el compuesto  $(\mathbf{3}\cdot\text{DME})_2$  como catalizador aumenta considerablemente con respecto al compuesto de potasio **3** (de 2802  $\text{g mol}^{-1}$  en **3** a 8891  $\text{g mol}^{-1}$  en  $(\mathbf{3}\cdot\text{DME})_2$ ). Cuando la polimerización se lleva a cabo empleando el monómero ópticamente puro L-lactida y **3** como catalizador, el valor de peso molecular es de 5545  $\text{g mol}^{-1}$ , tal y como refleja la prueba 11 de la tabla 1. Ambas experiencias indican que el derivado de potasio **3** tiene tendencia a dar procesos de transesterificación y que la coordinación de DME al centro metálico reduce la aparición de estos procesos.

Por el contrario, la coordinación de DME al centro metálico tiene un efecto dispar en los valores de polidispersidad, disminuyendo su valor al pasar del complejo **5** ( $M_w/M_n = 1,64$ ) al complejo  $(\mathbf{5}\cdot\text{DME})_2$  (1,44) pero aumenta al pasar de **3** a  $(\mathbf{3}\cdot\text{DME})_2$  (1,30 frente a 1,51).

### 4.2.3 Polimerización de L-lactida con los compuestos de magnesio, calcio y cinc.

En los antecedentes bibliográficos del presente capítulo se ha expuesto una relación de los catalizadores empleados para la polimerización de lactida más importantes de magnesio, calcio y cinc que se encuentran descritos en la bibliografía. Motivados por estos trabajos, nos propusimos emplear los compuestos  $[M\{\kappa^n-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_4R))\}_2]_n$  ( $R = H$   $n = 2$ ;  $M = Mg$  (**7**),  $Zn$  (**8**) y  $Ca$  (**9**);  $R = OMe$   $n = 3$ ;  $M = Mg$  (**10**),  $Zn$  (**11**) y  $Ca$  (**12**)) descritos en el capítulo 2 de la presente memoria como catalizadores/iniciadores en la polimerización de L-lactida.



**Figura 19:** catalizadores de magnesio, calcio y cinc **7-12** empleados en polimerización de L-lactida.

Para llevar a cabo las pruebas de polimerización se han empleado como disolventes THF y tolueno y en todos los casos se ha utilizado un equivalente de alcohol bencílico como coiniciador. Al contrario de lo que ocurre en los compuestos de metales alcalinos, en ausencia de dicho coiniciador los catalizadores son totalmente inactivos en las condiciones estudiadas. Los resultados de las pruebas se resumen en la tabla 4.

**Tabla 4:** pruebas de polimerización de L-lactida con los catalizadores **7-12**.

Prueba	Cat.	Disolvente	Conv. (%)	$M_n$ calc <sup>a</sup> (g mol <sup>-1</sup> )	$M_n$ exp <sup>b</sup> (g mol <sup>-1</sup> )	$M_w/M_n$
27	[Mg] <b>7</b>	THF	77	11196	4701	1,08
28	[Mg] <b>7</b>	Tolueno	81	11772	6400	1,09
29	[Zn] <b>8</b>	THF	66	9612	5199	1,08
30	[Zn] <b>8</b>	Tolueno	70	10188	5573	1,12
31	[Ca] <b>9</b>	THF	87	12636	6159	1,96
32	[Ca] <b>9</b>	Tolueno	65	9468	6051	1,77
33	[Mg] <b>10</b>	THF	74	10764	6054	1,08
34	[Mg] <b>10</b>	Tolueno	17	-	-	-
35	[Zn] <b>11</b>	THF	19	-	-	-
36	[Zn] <b>11</b>	Tolueno	21	-	-	-
37	[Ca] <b>12</b>	THF	88	12780	3893	3,09
38	[Ca] <b>12</b>	Tolueno	98	14220	3267	2,89

Condiciones:  $[M] = 7 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[M]:[BzOH]:[L-LA] \text{ } 1:1:100$ ,  $V = 5 \text{ mL}$ ,  $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 7 \text{ horas}$ . <sup>a</sup>  $M_n = M_m (\text{LA}) \times \text{Conversión} \times ([LA]/[M]) + M_m (\text{BzOH})$ . <sup>b</sup> Obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC) en THF y corregido con un factor de 0,58.<sup>21</sup>

Los complejos metálicos **7-12** son menos activos que los derivados alcalinos **1-6**, dado que los primeros son incapaces de promover la polimerización de lactida a temperatura ambiente. Si se atiende a la influencia del *centro metálico* en la actividad catalítica se observa que, de forma general, estos compuestos siguen la tendencia encontrada en la bibliografía  $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Zn}$ .<sup>3a,8-9,11,17a,28</sup> La tendencia observada se puede explicar, al igual que en el caso de los catalizadores de metales alcalinos, por el mayor carácter electropositivo del centro metálico y el mayor tamaño del metal.

La influencia que tiene el *disolvente* en la actividad catalítica no sigue una tendencia clara. En los compuestos de magnesio, cinc y calcio **7**, **8** y **12** la presencia de THF afecta negativamente al proceso de polimerización. Como se ha explicado en el apartado anterior, las moléculas de THF pueden coordinarse al centro metálico, bloqueando los sitios de coordinación vacantes y disminuyendo la actividad catalítica. Este mismo hecho se describe en el capítulo 2 de la memoria cuando se detalla la



síntesis y caracterización del complejo **7·2THF**. En estado sólido el compuesto **7·2THF** presenta una estructura octaédrica en la que las dos moléculas de THF se encuentran en disposición relativa *trans*, mientras que los dos ligandos se disponen en un mismo plano. Por tanto, cabría esperar que el compuesto estuviese coordinativamente saturado y, en consecuencia, para que las moléculas de monómero puedan unirse al centro metálico primero deben descoordinarse las correspondientes de THF. Como en el medio hay muchas más moléculas de disolvente que de monómero, el proceso de descoordinación de las moléculas de disolvente estaría desfavorecido termodinámicamente. En cambio, en el compuesto de magnesio **10** ocurre el efecto contrario, pues en presencia de THF la polimerización alcanza un valor de conversión mayor. En este caso la mayor polaridad del disolvente debe hacer que la reacción ocurra a mayor velocidad, lo que debe compensar el bloqueo del centro metálico por parte de las moléculas de disolvente.

El *ligando* utilizado a la hora de estabilizar el centro metálico de los compuestos estudiados también afecta a su actividad catalítica. En los compuestos de magnesio y cinc **7**, **8**, **10** y **11** la actividad decae al aumentar el número de átomos dadores que se coordinan al centro metálico, tal y como reflejan las pruebas 27-30 y 33-36. En los compuestos **10** y **11** la esfera de coordinación del centro metálico se encuentra saturada, como se pone de manifiesto en las estructuras cristalinas de ambos compuestos, descritas en el capítulo 2 de la presente memoria. Por ello, es razonable que estos complejos sean menos activos en polimerización que **7** y **8**. Para que las moléculas de monómero se coordinen al centro metálico primero los grupos metoxo de los ligandos deben desplazarse de su esfera de coordinación. Por otro lado, llama la atención el efecto del THF en complejos con ligandos que presentan el grupo metóxido (Prueba 33, complejo **10**). En las mismas condiciones, los compuestos de magnesio **7** y **10** presentan una actividad catalítica similar, lo que se puede atribuir a que el THF desplaza de la esfera de coordinación a los grupos metoxo e iguala la actividad de los complejos con y sin grupo metoxo.

Las pruebas catalíticas realizadas con los compuestos **9** y **12** en THF muestran una actividad similar (87 y 88% de conversión para **9** y **12** tras siete horas de reacción). Cuando las pruebas se repiten en tolueno la

actividad de **12** (98% de conversión) aumenta con respecto a la que presenta el compuesto **9** (65% de conversión). El comportamiento observado en el compuesto **12** difiere notablemente del correspondiente a los derivados de magnesio y cinc **10** y **11** cuya actividad catalítica disminuye de forma significativa. El mayor tamaño del átomo de calcio frente a los de magnesio y cinc puede ser la causa de la diferencia de actividad encontrada.

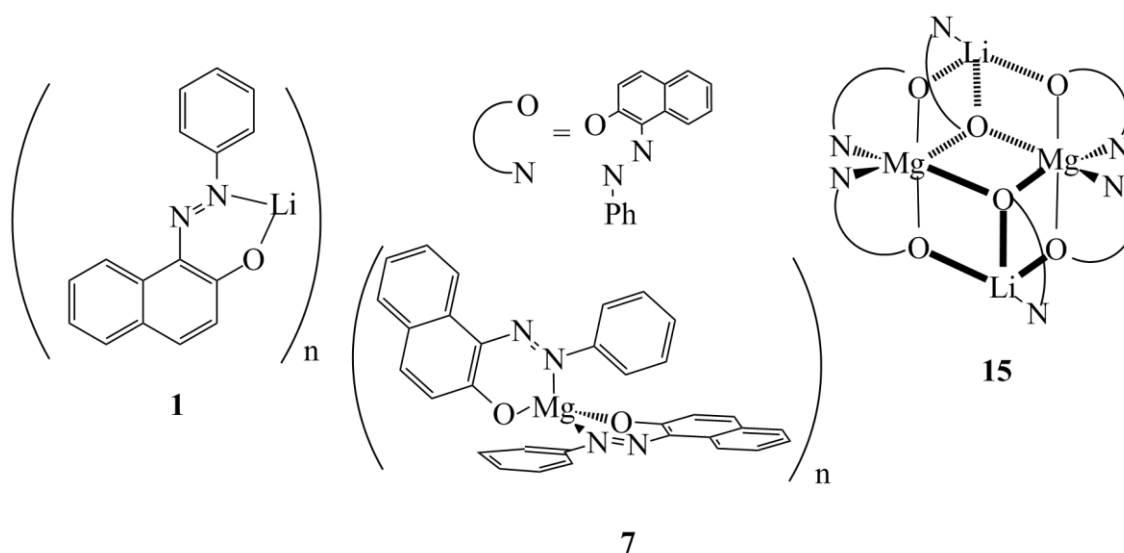
Los polímeros de PLA preparados a partir de los catalizadores **7-12** presentan unos *pesos moleculares* menores que los valores teóricos, entre 6400 y 3267 g mol<sup>-1</sup>. La disminución de los pesos moleculares se ha asociado a procesos de transesterificación<sup>23</sup> (Esquema 1) y cabe destacar los valores de M<sub>n</sub> obtenidos con el catalizador de calcio **12** (3893 y 3267 g mol<sup>-1</sup>).

Los valores de *polidispersidad*, en general, son cercanos a 1. Sin embargo, en los compuestos de calcio **9** y **12** estos valores son marcadamente mayores que en los otros compuestos de magnesio y cinc. Los átomos de calcio presentan un mayor tamaño y su reactividad es mayor, en consecuencia, las reacciones laterales de transesterificación deben aumentar. El incremento en los valores de M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> encontrados en los compuestos de calcio puede ser justificado por la diferencia de tamaño del átomo metálico.

En los espectros de RMN-<sup>1</sup>H desacoplado de las muestras de PLA preparados en las pruebas 27-38 se observan tres señales, atribuidas a las tétradas *iii*, *iis* e *isi* que son características de procesos de polimerización en los que dan reacciones de epimerización (Esquema 2).

#### 4.2.4 Polimerización de *rac*-lactida con el compuesto heterobimetálico **15**.

En los apartados anteriores se ha comprobado que los compuestos de litio y magnesio **1** y **7** son activos en la polimerización de lactida. Dado que en la bibliografía se han descrito ejemplos de compuestos heterobimetálicos de metales alcalinos y alcalinotérreos activos en polimerización de lactida,<sup>18</sup> nos propusimos estudiar la actividad de **15** como catalizador/iniciador en este tipo de procesos. Los compuestos de metales alcalinos presentan una actividad similar tanto para *rac* como para L-lactida y por ello con **15** sólo se ha estudiado la polimerización de la mezcla de los dos enantiómeros. Todas las polimerizaciones se han llevado a cabo con una relación [*rac*-LA]:[M]:[BzOH] 100:1:1, salvo la prueba 44 que se ha realizado en ausencia de coiniciador. Además, se han incluido, a modo de comparación, las pruebas de polimerización con los catalizadores homometálicos **1** y **7**. En la tabla 5 se resumen las pruebas realizadas con estos catalizadores.



**Figura 20:** catalizadores de litio **1**, magnesio **7** y heterobimetálico de litio y magnesio **15** empleados en polimerización de *rac*-lactida.

**Tabla 5:** pruebas de polimerización de *rac*-lactida con los catalizadores **1**, **7** y **15**.

Prueba	Cat	Disolv.	T (°C)	tiempo (horas)	Conv (%)	M <sub>n</sub> calc <sup>a</sup> (g mol <sup>-1</sup> )	M <sub>n</sub> exp <sup>b</sup> (g mol <sup>-1</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	P <sub>r</sub>
39	[Li] <b>1</b>	Tolueno	25	0.5	90	13068	5589	1,16	0,67
40	[Mg] <b>7</b>	Tolueno	70	7	83	12060	5132	1,29	0,46
41	<b>15</b>	Tolueno	25	8	94	13644	7340	1,26	0,75
42	<b>15</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	8	84	12204	11139	1,83	0,75
43	<b>15</b>	Tolueno	70	0,33	94	13644	2609	3,26	0,68
44	<b>15</b> <sup>c</sup>	Tolueno	70	10	88	12780	28225	1,74	0,68

Condiciones: [M] = 7 mmol L<sup>-1</sup>, [M]:[BzOH]:[L-LA] 1:1:100, V = 5 mL. <sup>a</sup> M<sub>n</sub> = M<sub>m</sub> (LA) x Conversión x ([LA]/[M]) + M<sub>m</sub> (BzOH). <sup>b</sup> Obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC) en THF y corregido con un factor de 0,58.<sup>21</sup> <sup>c</sup> En ausencia de BzOH.

El compuesto heterobimetálico **15** presenta una actividad intermedia entre los derivados de litio **1** y magnesio **7**. Mientras que el compuesto de litio **1** necesita 30 minutos para alcanzar una conversión del 90% a temperatura ambiente en tolueno (Prueba 39), el compuesto heterobimetálico **15** precisa de 8 horas para alcanzar una conversión similar (Prueba 41). En cambio, el derivado de magnesio **7** no es activo en esas condiciones.

La *actividad catalítica* del compuesto **15** depende del disolvente y la temperatura y a 25 °C dicho compuesto ofrece mayor conversión en tolueno que en diclorometano (94 vs 84%, Pruebas 41 y 42). En THF el derivado heterobimetálico **15** pierde la estructura presentada en el capítulo 2, por ello este disolvente se ha excluido del estudio catalítico. Cuando la temperatura se eleva hasta los 70 °C el tiempo necesario para alcanzar conversiones altas (94%, Prueba 43) se reduce de forma significativa, pues pasa de 8 horas a temperatura ambiente a 20 minutos (0,33 horas) a 70 °C. En ausencia de iniciador la actividad catalítica del compuesto **15** se reduce de forma notable y se necesitan 10 horas para alcanzar un 88% de conversión (Prueba 44).

Si se analiza la *microestructura de los polímeros* formados se observa que los valores de P<sub>r</sub> dependen de las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones de polimerización. A 25 °C se obtienen valores de P<sub>r</sub> de 0,75, tanto en tolueno como en diclorometano, observándose que el disolvente no afecta a la estereoselectividad del proceso. Sin embargo,

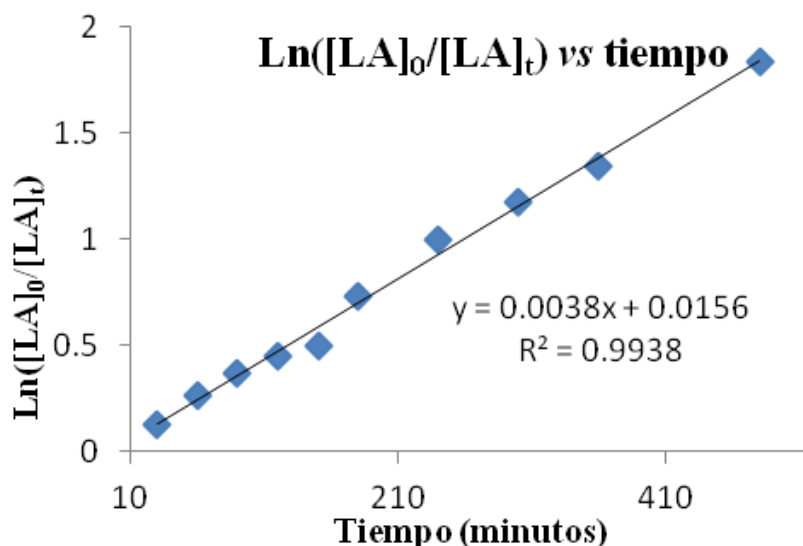
para el compuesto **15**, la temperatura sí influye en los valores de  $P_r$ , cuando se eleva de 25 a 70 °C el valor de  $P_r$  se reduce de 0,75 a 0,68 (Pruebas 42 y 43). En ausencia de alcohol bencílico se obtiene el mismo valor de  $P_r$  que en caso anterior, 0,68 (Prueba 44). Cuando las polimerizaciones se llevan a cabo empleando como catalizadores los compuestos homometálicos de litio **1** y magnesio **7** los valores de  $P_r$  obtenidos son 0,67 y 0,46 (Pruebas 39 y 40). Por tanto, el derivado heterobimetálico **15** es más estereoselectivo que los correspondientes compuestos homometálicos **1** y **7** por separado. El aumento de la estereoselectividad puede ser atribuido al mayor impedimento estérico existente alrededor de los centros metálicos en **15** con respecto de **1** y **7**.

Los *pesos moleculares* de las muestras de PLA presentan valores dispares. Para el compuesto **15**, a 25 °C y cuando se emplea CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como disolvente, el valor de  $M_n$  obtenido por GPC coincide con el valor teórico (Prueba 42). El resultado observado indica que en estas condiciones las reacciones laterales de transesterificación descritas en el esquema 1 se minimizan. En cambio, cuando la reacción se lleva a cabo en tolueno el peso molecular obtenido es sensiblemente inferior (7340 g mol<sup>-1</sup>; Prueba 41), lo que indica que en tolueno el control de la polimerización es menor que en diclorometano. Al elevar la temperatura a 70 °C el peso molecular del polímero se reduce de forma notable (2609 g mol<sup>-1</sup>; Prueba 43) por la aparición de procesos de transesterificación y porque al aumentar la temperatura los centros metálicos de magnesio también son activos en el proceso catalítico. De esta manera, al disminuir la relación monómero:metal, se reduce el valor del peso molecular obtenido. En ausencia de alcohol bencílico se obtienen cadenas poliméricas de peso molecular de 28225 g mol<sup>-1</sup> (Prueba 44), por lo que durante el proceso catalítico sólo una parte de los centros metálicos de **15** son activos en la polimerización. Por ello, se obtiene un valor de peso molecular mayor que el calculado teóricamente teniendo en cuenta una relación 100:1 monómero:metal.

Los valores de polidispersidad encontrados en las pruebas realizadas a temperatura ambiente en tolueno y diclorometano son 1,26 y 1,83 respectivamente (Pruebas 41 y 42), lo que lleva a pensar que en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> existe un menor control sobre el proceso de polimerización, sin embargo,

esta conclusión es opuesta a la que indican los valores de peso molecular. El valor de polidispersidad a 70 °C aumenta de forma notable, pues pasa de 1,26 a 3,26 (Pruebas 41 y 43), lo que sugiere que la especie activa cambia al pasar de 25 a 70 °C, pues se rompe la estructura que se ilustra en la aumentando así la polidispersidad y disminuyendo el peso molecular del polímero al disminuir la relación monómero:metal. En ausencia de coiniador el índice de polidispersidad es 1,74 (Prueba 44), valor que se encuentra en el intervalo observado en las pruebas realizadas con alcohol bencílico a temperatura ambiente. Por tanto, cabría esperar que en ausencia de coiniador, de nuevo, solo fuesen activos los centros metálicos de litio.

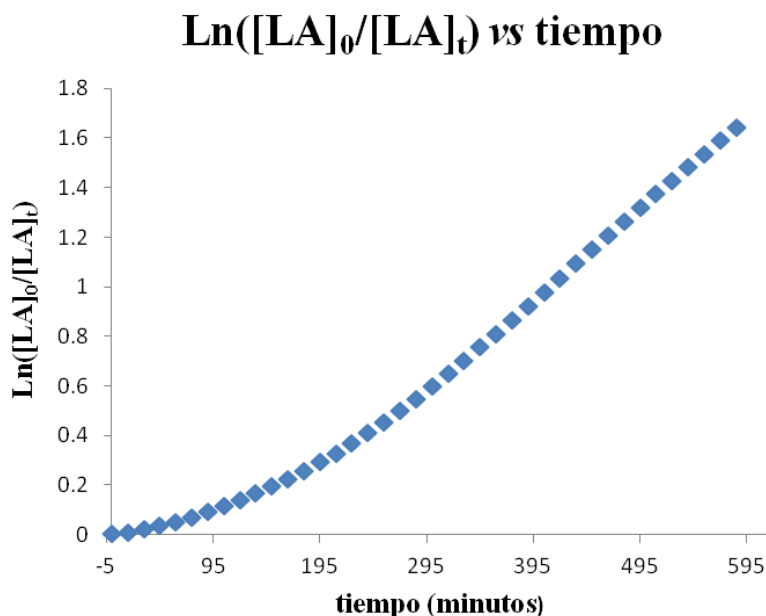
Para conocer mejor el comportamiento del compuesto **15** como catalizador se ha llevado a cabo un estudio cinético de la polimerización de *rac*-lactida en condiciones similares a las descritas en la prueba 42 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C y en presencia de alcohol bencílico. La representación de  $\ln([\text{LA}]_0/[\text{LA}]_t)$  frente al tiempo sigue una tendencia lineal, tal y como se observa en la figura 21. Por tanto, la cinética es de pseudoprimer orden con una constante de velocidad observada de  $0,228 \text{ h}^{-1}$ .



**Figura 21:** representación de  $\ln([\text{LA}]_0/[\text{LA}]_t)$  vs t empleando **15** como catalizador.

En cambio, cuando la polimerización se lleva a cabo en ausencia de coiniador el compuesto **15** no sigue el mismo comportamiento cinético.

La representación de  $\text{Ln}([\text{LA}]_0/[\text{LA}]_t)$  frente al tiempo se muestra en la figura 22. En este caso **15** necesita un período de inducción y tras ese tiempo la cinética es de primer orden con respecto al monómero, al igual que en presencia de alcohol bencílico.



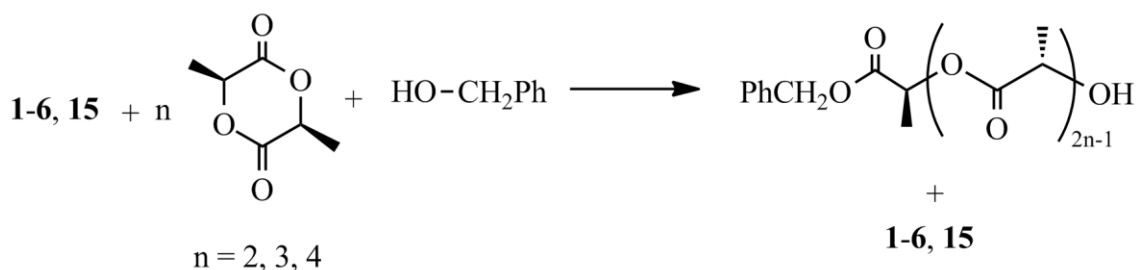
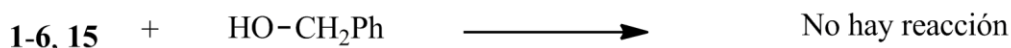
**Figura 22:** representación de  $\text{Ln}([\text{LA}]_0/[\text{LA}]_t)$  vs t empleando **15** como catalizador en ausencia de BzOH.

#### 4.2.5 Mecanismos de polimerización.

En la introducción de este capítulo se han detallado los posibles mecanismos descritos en la bibliografía para los procesos de polimerización de ésteres cíclicos. En función del tipo de compuesto que se emplee como catalizador y las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones de polimerización se observará un mecanismo u otro. Para determinar qué mecanismo puede ser propuesto en el caso de nuestros estudios, se han llevado a cabo reacciones estequiométricas entre el (pre)catalizador, monómero y BzOH. Por un lado, se han realizado reacciones de los compuestos **1-15** junto con alcohol bencílico en proporción 1:1 M:BzOH y por otro del catalizador con el coiniador y el monómero en proporción 1:1:1. Por último, se ha estudiado la interacción entre los catalizadores y el monómero en proporción 1:1, en ausencia de coiniador.

#### 4.2.5.1 Reactividad de los compuestos 1-6 y 15.

Todas las reacciones de los compuestos de metales alcalinos **1-6** y el derivado heterobimetálico **15** se han llevado a cabo en  $C_6D_6$  y  $CDCl_3$ . Cuando se mezclan los compuestos **1-6** y **15** junto con BzOH en proporción 1:1 se observa que ambos reactivos permanecen inalterados, incluso después de mantener la mezcla de reacción a reflujo durante 12 horas (Esquema 3).



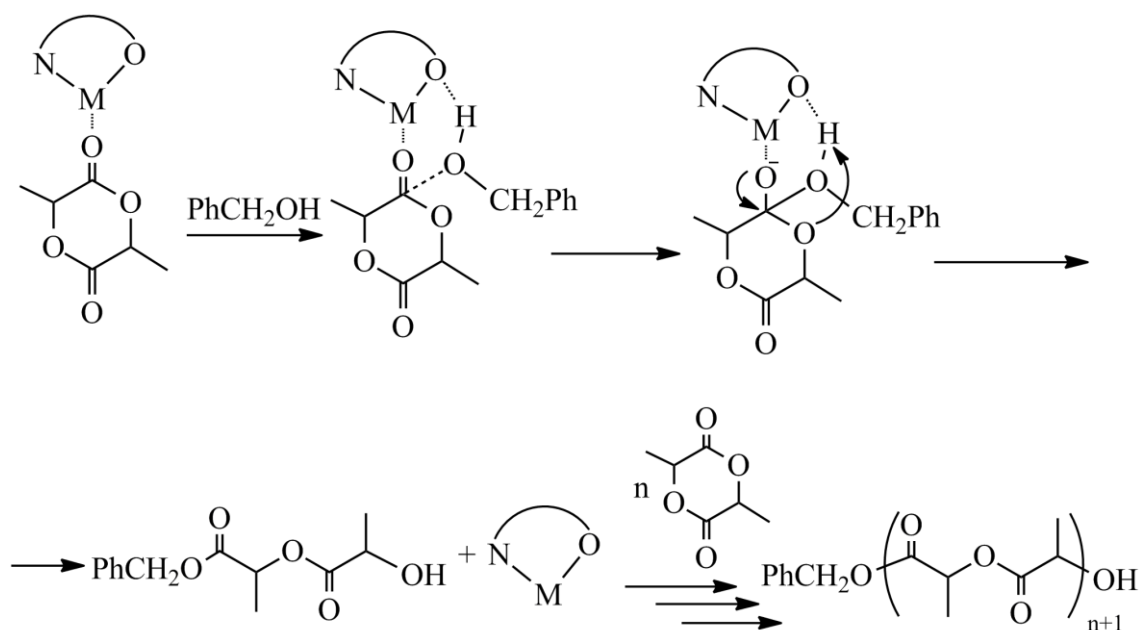
**Esquema 3:** reactividad de **1-6** y **15** frente a L-LA y BzOH.

Cuando se mezclan el catalizador, coiniador y monómero en proporción 1:1:n (M:BzOH:LA,  $n = 1, 2, 3$  o  $4$ ) se comprueba que se produce la apertura de la molécula de lactida, formándose especies de fórmula  $\text{BzOC}(=\text{O})\text{CHMeOC}(=\text{O})\text{CHMe}_n\text{OH}$  ( $n = 1, 3$  o  $5$ ) (Esquema 3). Los estudios espectroscópicos ponen de manifiesto que las señales correspondientes al catalizador permanecen inalteradas, lo que permite sugerir que la estructura de los compuestos **1-6** y **15** no varía durante el proceso catalítico.

El mismo patrón de reactividad ha sido observado previamente en otros complejos de metales alcalinos,<sup>6b-d,16,26</sup> para los que se propone un mecanismo de monómero activado, descrito en la introducción del presente capítulo. En dicho mecanismo el centro metálico del catalizador, el monómero y el alcohol bencílico interaccionan provocando la apertura de la molécula de lactida, según refleja la figura 23. De esta manera se obtiene la molécula  $\text{BzOC}(=\text{O})\text{CHMeOC}(=\text{O})\text{CHMeOH}$ , que puede volver a dar un nuevo proceso de apertura de otra molécula de monómero, generando macroalcoholes de mayor peso molecular. El proceso catalítico puede

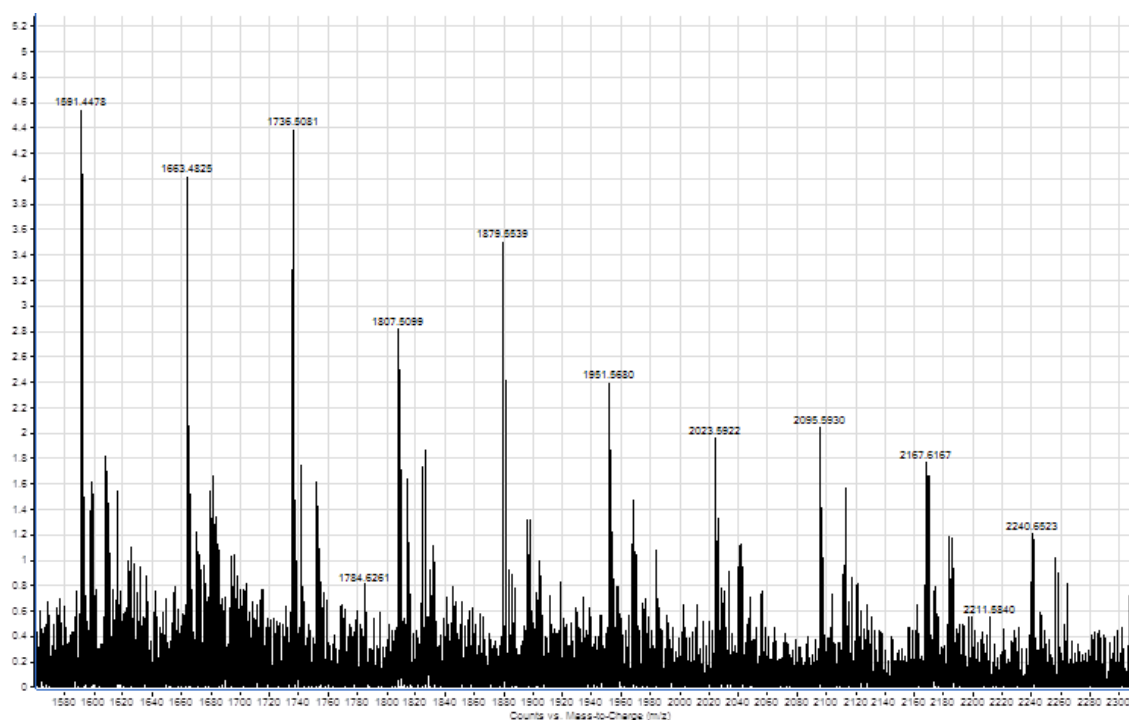


continuar mientras en el medio de reacción haya moléculas de lactida para generar el proceso de polimerización. La reacción de apertura se encuentra favorecida por la interacción de hidrógeno que se puede establecer entre el grupo  $\text{-OH}$  del alcohol y el átomo de oxígeno del ligando coordinado que estabiliza el complejo metálico. Por tanto, se propone que los compuestos **1-6** y **15** siguen un mecanismo de monómero activado en presencia de alcohol bencílico.



**Figura 23:** mecanismo propuesto para los compuestos **1-6** y **15** en presencia de BzOH.

El mecanismo de monómero activado no es válido cuando las polimerizaciones se llevan a cabo en ausencia de alcohol bencílico. En los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de las muestras de polímero preparadas en ausencia de coiniador no se observa ninguna señal atribuible a los grupos terminales de cadena ( $\text{-OH}$  y  $\text{-COOH}$ ). Una de las posibles explicaciones a este fenómeno es la formación de polímeros cíclicos. Para confirmarlo se analiza una muestra de oligómero mediante espectrometría de masas MALDI-TOF. El oligómero se ha obtenido en condiciones similares a las descritas en la prueba 44, pero con una carga de catalizador del 2%. Un fragmento representativo del espectro se muestra en la figura 24.

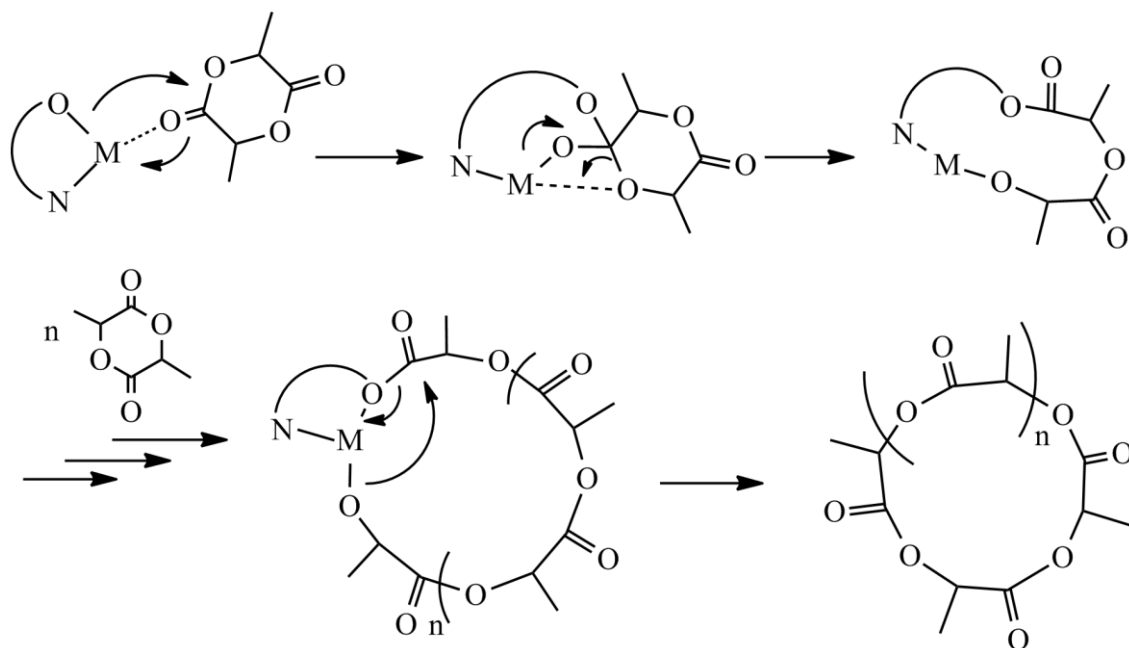


**Figura 24:** espectro de masas MALDI-TOF del oligómero obtenido en las mismas condiciones que en la Prueba 44.

Los pesos moleculares de las señales son múltiplo entero del peso de una unidad de monómero, lo que confirma la naturaleza cíclica de las muestras de PLA obtenidas a partir de **15** en ausencia de coiniador. Además, la diferencia entre señales de 72 m/z es característica de sistemas en los que existe transesterificación.<sup>8b,26,29</sup> La obtención de polímeros cíclicos ya ha sido descrita previamente en polimerizaciones realizadas en ausencia de coiniador.<sup>6b,6c</sup>

En la bibliografía se propone que el mecanismo que siguen estos sistemas se inicia con un ataque nucleófilo del grupo ariloxo del ligando sobre el carbono carbonílico del monómero.<sup>6b,6c,26</sup> La etapa de terminación se produce mediante transesterificación intramolecular, formándose la mencionada cadena cíclica. El mecanismo propuesto podría justificar el comportamiento de **15** observado en el estudio cinético. El período de inducción podría ser debido a la formación de la especie activa fruto del ataque nucleófilo del naftoxo al carbono carbonílico de una molécula de monómero. Una vez formada dicha especie se darían los pasos de propagación con un mecanismo típico de coordinación-inserción, descrito

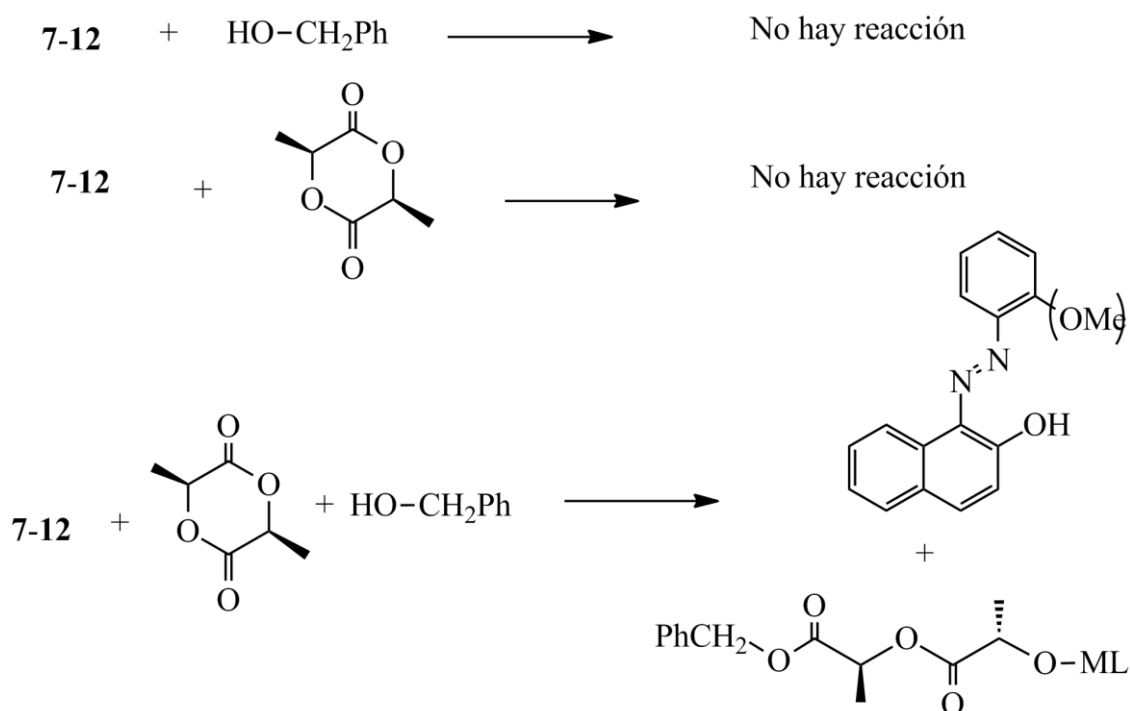
en la introducción del presente capítulo. En la figura 25 se ilustra el mecanismo seguido por el compuesto **15** en ausencia de alcohol bencílico.



**Figura 25:** mecanismo propuesto cuando se emplea **15** como catalizador en ausencia de alcohol bencílico.

#### 4.2.5.2 Reactividad de los compuestos 7-12.

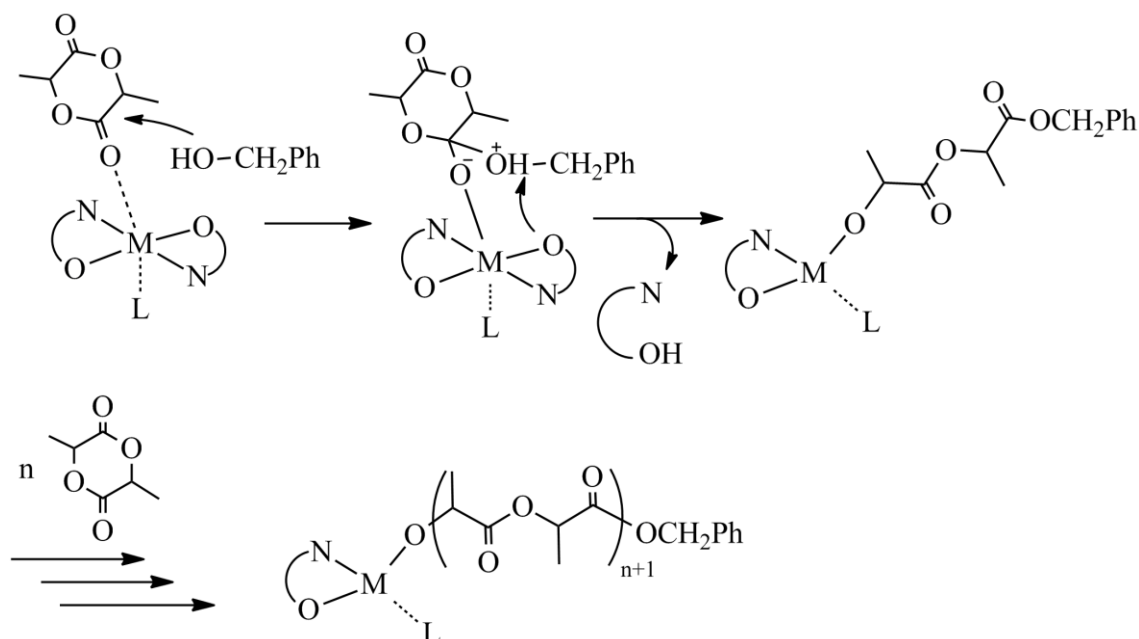
Los compuestos de elementos alcalinotérreos y cinc **7-12** siguen un patrón de reactividad diferente a los compuestos de metales alcalinos **1-7** y **15**. Cuando los complejos metálicos se mezclan, de forma independiente, con alcohol bencílico o lactida en proporción 1:1, tanto a temperatura ambiente como a reflujo, no se observa reacción en ningún caso. Sin embargo, cuando se lleva a cabo la reacción del catalizador, monómero y coiniador a 70 °C, se observa la formación del precursor del ligando. Además las señales del catalizador **7-12** desaparecen, formándose otras señales nuevas, que podría corresponder a la especie catalíticamente activa. La reactividad observada se resume en el esquema 4.



**Esquema 4:** reactividad de 7-12 con BzOH y L-LA.

La reactividad encontrada en los derivados 7-12 hace pensar que las polimerizaciones iniciadas por estos compuestos en presencia de alcohol bencílico siguen un mecanismo de coordinación-inserción asistido por el ligando. Durante el proceso catalítico las moléculas de coiniador y monómero interaccionan de forma simultánea con el centro metálico y mediante ataque nucleófilo por parte del átomo de oxígeno del alcohol bencílico sobre el carbono carbonílico de una molécula de lactida se produce la apertura de anillo del monómero. Por su parte, el ligando fenilazonaftoxo actúa como base, atrapando el protón que se desprende en el proceso. De esta forma el precursor del ligando sale de la esfera de coordinación del metal y la especie catalítica pasa a ser el derivado  $\text{PhCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CHMeOC}(=\text{O})\text{CHMeO-ML}$ , que una vez formado puede generar los procesos de propagación según el mecanismo de coordinación-inserción descrito en la introducción del presente capítulo (Figura 26). Los compuestos que presentan el ligando 1-(2'-metoxi)fenilazo-2-naftoxo se encuentran saturados coordinativamente, tal y como se ha descrito en el capítulo 2 de esta memoria. Por ello, cuando se emplean estos compuestos como catalizadores se debe producir la descoordinación de los grupos

metoxo y/o *azo* como paso previo a la coordinación de la molécula de monómero.



**Figura 26:** mecanismo de polimerización propuesto para los derivados 7-12.

### 4.3 Bibliografía.

- (1) (a) Uhrich, K. E.; Cannizzaro, S. M.; Langer, R. S.; Shakesheff, K. M. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3181-3198. (b) Park, J. H.; Ye, M. L.; Park, K. *Molecules* **2005**, 10, 146-161. (c) Mecking, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1078-1085. (d) Drumright, R. E.; Gruber, P. R.; Henton, D. E. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1841-1846. (e) Albertsson, A. C.; Varma, I. K. *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1466-1486.
- (2) (a) Dechy-Cabaret, O.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6147-6176. (b) Stanford, M. J.; Dove, A. P. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 486-494. (c) Thomas, C. M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 165-173. (d) Wheaton, C. A.; Hayes, P. G.; Ireland, B. J. *Dalton Trans.* **2009**, 4832-4846. (e) Wu, J. C.; Yu, T. L.; Chen, C. T.; Lin, C. C. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 602-626. (f) Ajellal, N.; Carpentier, J. F.; Guillaume, C.; Guillaume, S. M.; Helou, M.; Poirier, V.; Sarazin, Y.; Trifonov, A. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8363-8376. (g) Sauer, A.; Kapelski, A.; Fliedel, C.; Dagorne, S.; Kol, M.; Okuda, J. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 9007-9023.
- (3) (a) Chamberlain, B. M.; Cheng, M.; Moore, D. R.; Ovitt, T. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3229-3238. (b) Williams, C. K.; Breyfogle, L. E.; Choi, S. K.; Nam, W.; Young, V. G.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11350-11359. (c) Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8004-8010. (d) Wang, L.; Ma, H. *Macromolecules* **2010**, 43, 6535-6537. (e) Ma, H.; Okuda, J. *Macromolecules* **2005**, 38, 2665-2673. (f) Amgoune, A.; Thomas, C. M.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 169-179. (g) Chmura, A. J.; Davidson, M. G.; Jones, M. D.; Lunn, M. D.; Mahon, M. F.; Johnson, A. F.; Khunkamchoo, P.; Roberts, S. L.; Wong, S. S. F. *Macromolecules* **2006**, 39, 7250-7257. (h) Gendler, S.; Segal, S.; Goldberg, I.; Goldschmidt, Z.; Kol, M. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4783-4790. (i) Arnold, P. L.; Buffet, J.-C.; Blaudeck, R.; Sujecki, S.; Wilson, C. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8241-8250. (j) Zelikoff, A. L.; Kopilov, J.; Goldberg, I.; Coates, G. W.; Kol, M. *Chem. Commun.* **2009**, 6804-6806. (k) Buffet, J.-C.; Okuda, J. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4796-4798.
- (4) Williams, C. K.; Brooks, N. R.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *Chem. Commun.* **2002**, 2132-2133.
- (5) Darensbourg, D. J.; Choi, W.; Karroonnirun, O.; Bhuvanesh, N. *Macromolecules* **2008**, 41, 3493-3502.
- (6) (a) Sarazin, Y.; Liu, B.; Roisnel, T.; Maron, L.; Carpentier, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9069-9087. (b) Ikpo, N.; Hoffmann, C.; Dawe, L. N.; Kerton, F. M. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 6651-6660. (c) Rosca, S. C.; Rosca, D. A.; Dorcet, V.; Kozak, C. M.; Kerton, F. M.; Carpentier, J. F.; Sarazin, Y. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 9361-9375. (d) Huang, Y.; Wang, W.;

- Lin, C.-C.; Blake, M. P.; Clark, L.; Schwarz, A. D.; Mountford, P. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 9313-9324.
- (7) Sarazin, Y.; Poirier, V.; Roisnel, T.; Carpentier, J. F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3423-3428.
- (8) (a) Chisholm, M. H.; Eilerts, N. W.; Huffman, J. C.; Iyer, S. S.; Pacold, M.; Phomphrai, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11845-11854. (b) Chisholm, M. H.; Gallucci, J.; Phomphrai, K. *Chem. Commun.* **2003**, 48-49.
- (9) Dove, A. P.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* **2004**, 570-578.
- (10) (a) Sánchez-Barba, L. F.; Garcés, A.; Fajardo, M.; Alonso-Moreno, C.; Fernández-Baeza, J.; Otero, A.; Antiñolo, A.; Tejeda, J.; Lara-Sánchez, A.; López-Solera, M. I. *Organometallics* **2007**, 26, 6403-6411. (b) Alonso-Moreno, C.; Garcés, A.; Sánchez-Barba, L. F.; Fajardo, M.; Fernández-Baeza, J.; Otero, A.; Lara-Sánchez, A.; Antiñolo, A.; Broomfield, L.; López-Solera, M. I.; Rodríguez, A. M. *Organometallics* **2008**, 27, 1310-1321. (c) Sánchez-Barba, L. F.; Alonso-Moreno, C.; Garcés, A.; Fajardo, M.; Fernández-Baeza, J.; Otero, A.; Lara-Sánchez, A.; Rodríguez, A. M.; López-Solera, I. *Dalton Trans.* **2009**, 8054-8062. (d) Sánchez-Barba, L. F.; Garcés, A.; Fernández-Baeza, J.; Otero, A.; Alonso-Moreno, C.; Lara-Sánchez, A.; Rodríguez, A. M. *Organometallics* **2011**, 30, 2775-2789.
- (11) Garcés, A.; Sánchez-Barba, L. F.; Alonso-Moreno, C.; Fajardo, M.; Fernández-Baeza, J.; Otero, A.; Lara-Sánchez, A.; López-Solera, I.; Rodríguez, A. M. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2859-2871.
- (12) (a) Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Sánchez-Barba, L. F.; Tejeda, J.; Honrado, M.; Garcés, A.; Lara-Sánchez, A.; Rodríguez, A. M. *Organometallics* **2012**, 31, 4191-4202. (b) Honrado, M.; Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Sánchez-Barba, L. F.; Garcés, A.; Lara-Sánchez, A.; Rodríguez, A. M. *Organometallics* **2014**, 33, 1859-1866.
- (13) (a) Ko, B. T.; Lin, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7973-7977. (b) Chen, H.-Y.; Zhang, J.; Lin, C.-C.; Reibenspies, J. H.; Miller, S. A. *Green Chem.* **2007**, 9, 1038-1040. (c) Pan, X.; Liu, A.; Yang, X.; Wu, J.; Tang, N. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13, 376-379.
- (14) Huang, Y.; Tsai, Y.-H.; Hung, W.-C.; Lin, C.-S.; Wang, W.; Huang, J.-H.; Dutta, S.; Lin, C.-C. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9416-9425.
- (15) (a) Huang, C. A.; Chen, C. T. *Dalton Trans.* **2007**, 5561-5566. (b) Chen, L. H.; Jia, L.; Cheng, F. X.; Wang, L.; Lin, C. C.; Wu, J. C.; Tang, N. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, 14, 26-30.
- (16) Chen, H. Y.; Mialon, L.; Abboud, K. A.; Miller, S. A. *Organometallics* **2012**, 31, 5252-5261.
- (17) (a) Poirier, V.; Roisnel, T.; Carpentier, J. F.; Sarazin, Y. *Dalton Trans.* **2009**, 9820-9827. (b) Liu, B.; Roisnel, T.; Guegan, J.-P.; Carpentier, J.-F.; Sarazin, Y. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 6289-6301.

- (18) (a) Pan, X.; Yang, X.; Chen, L.; Wu, J.; Tang, N. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 919-923. (b) Wang, L.; Zhang, J.; Yao, L.; Tang, N.; Wu, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 859-862.
- (19) Pan, X.; Liu, A.; Yao, L.; Wang, L.; Zhang, J.; Wu, J.; Zhao, X.; Lin, C.-C. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 763-766.
- (20) Chen, H.-Y.; Liu, M.-Y.; Sutar, A. K.; Lin, C.-C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 665-674.
- (21) (a) Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2114-2122. (b) Save, M.; Schappacher, M.; Soum, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 889-899.
- (22) Lu, W.-Y.; Hsiao, M.-W.; Hsu, S. C. N.; Peng, W.-T.; Chang, Y.-J.; Tsou, Y.-C.; Wu, T.-Y.; Lai, Y.-C.; Chen, Y.; Chen, H.-Y. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3659-3667.
- (23) (a) Arnold, P. L.; Buffet, J.-C.; Blaudeck, R.; Sujecki, S.; Wilson, C. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8241-8250. (b) Azor, L.; Bailly, C.; Brelot, L.; Henry, M.; Mobian, P.; Dagorne, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10876-10883. (c) Sergeeva, E.; Kopilov, J.; Goldberg, I.; Kol, M. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3977-3979. (d) Stopper, A.; Okuda, J.; Kol, M. *Macromolecules* **2012**, *45*, 698-704. (e) Buffet, J.-C.; Martin, A. N.; Kol, M.; Okuda, J. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2378-2384.
- (24) (a) Buffet, J.-C.; Okuda, J.; Arnold, P. L. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 419-426. (b) Hormnirun, P.; Marshall, E. L.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2688-2689. (c) Ovitt, T. M.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1316-1326.
- (25) Calvo, B.; Davidson, M. G.; Garcia-Vivo, D. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3589-3595.
- (26) Dean, R. K.; Reckling, A. M.; Chen, H.; Dawe, L. N.; Schneider, C. M.; Kozak, C. M. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3504-3520.
- (27) (a) Marshall, E. L.; Gibson, V. C.; Rzepa, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6048-6051. (b) Bouyahyi, M.; Ajellal, N.; Kirillov, E.; Thomas, C. M.; Carpentier, J.-F. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1872-1883. (c) Nomura, N.; Ishii, R.; Yamamoto, Y.; Kondo, T. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4433-4451.
- (28) Pilone, A.; Lamberti, M.; Mazzeo, M.; Milione, S.; Pellicchia, C. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13036-13047.
- (29) Chen, H.-L.; Dutta, S.; Huang, P.-Y.; Lin, C.-C. *Organometallics* **2012**, *31*, 2016-2025.



## **Capítulo 5:**

### **Hidroaminación de enlaces insaturados.**

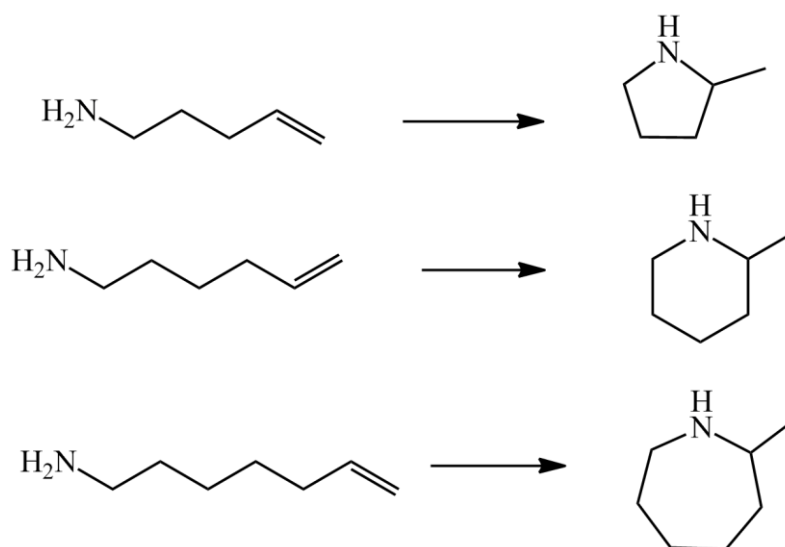


## 5.1 Introducción.

La formación de enlaces C–N es un proceso interesante desde el punto de vista sintético. Muchos compuestos de interés farmacológico presentan un enlace entre ambos átomos en su estructura, ya sea lineal o cíclica. La hidroaminación de enlaces insaturados es una estrategia sintética útil desde el punto de vista de la economía atómica para la preparación de sistemas que contienen dicho enlace. Mediante la reacción de una olefina o un alquino con una amina se obtiene un compuesto con un nuevo enlace C–N sin formación de productos secundarios.

La reacción de hidroaminación puede darse espontáneamente, pero se requieren altas temperaturas para activar los sustratos que son relativamente inertes. Sin embargo, la reacción puede tener lugar en condiciones más suaves mediante el empleo de un catalizador puesto que modifica el mecanismo de la reacción, disminuye la energía de activación del proceso y consigue que la reacción sea más rápida. Los catalizadores activos en las reacciones de hidroaminación suelen ser complejos de metales de transición. Durante los últimos años el interés por este tipo de reacciones se ha disparado, por lo que se han desarrollado compuestos organometálicos de metales de los grupos 3, 4 y lantánidos que son capaces de catalizar la formación de enlaces C–N.<sup>1</sup> Los procesos catalíticos de hidroaminación se favorecen por la polaridad de enlace M–X (X = C, N) y suelen transcurrir en tres pasos, primero se da una reacción de metátesis para formar un enlace M–N, posteriormente se produce la inserción del sustrato insaturado en dicho enlace y finalmente la aminólisis del alquilo formado.

Cuando los grupos amina y alqueno (o alquino) provienen de moléculas diferentes se habla de hidroaminación intermolecular. En cambio, cuando ambos grupos forman parte de una misma molécula se habla de hidroaminación intramolecular o ciclación de aminoalquenos, proceso de gran utilidad a la hora de preparar compuestos heterocíclicos, tales como pirrolidinas, piperidinas o acepanos (Figura 1).



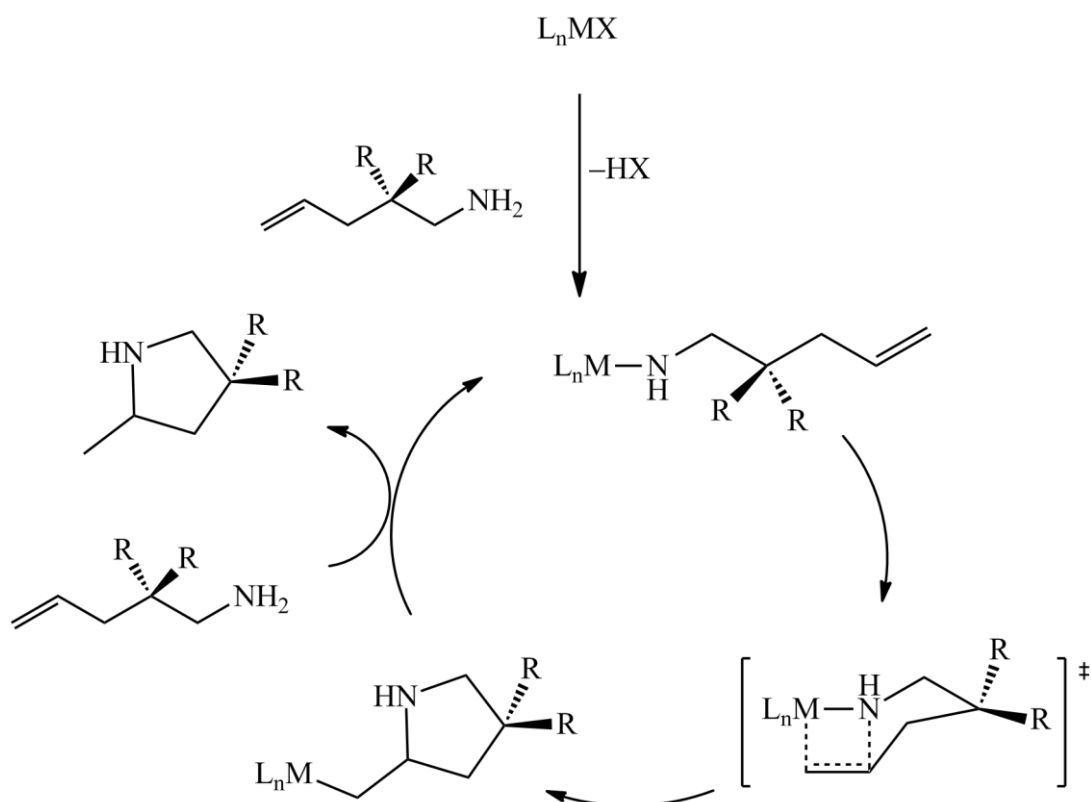
**Figura 1:** síntesis de heterociclos a partir de aminoalquenos.

Entre los dos casos existen diferencias apreciables. La hidroaminación intermolecular necesita condiciones más enérgicas que la ciclación de aminoalquenos. Además, mientras que la primera transcurre con regioselectividad *anti*-Markovnikov (mediante adiciones 2,1) en la segunda se dan adiciones 1,2 (regioselectividad Markovnikov) obligados por el proceso de ciclación. En la bibliografía hay un mayor número de compuestos que catalizan la hidroaminación intramolecular,<sup>2</sup> y además, se encuentran descritas para una amplia variedad de sustratos. Sin embargo, las reacciones intermoleculares sólo están descritas para olefinas o alquinos activados. En la introducción del presente capítulo se repasarán los mecanismos y los factores que influyen en la actividad o la selectividad de las reacciones de hidroaminación intramoleculares puesto que durante el trabajo experimental sólo se han estudiado estas reacciones.

### 5.1.1 Mecanismos de hidroaminación intramolecular.

La reacción de hidroaminación intramolecular (ciclación de aminoalquenos) transcurre a través de un primer paso que implica la protonación de un enlace M–X (X = C, N) por parte de la amina para dar un complejo amido. El enlace metal-amido se inserta en la olefina, generando un complejo alquilo con un nuevo enlace C–N, como se muestra

en la figura 2. Por aminólisis del derivado alquilo por parte de otra molécula de sustrato se alcanza de nuevo la especie activa del proceso catalítico, generándose el producto final ciclado.<sup>3</sup>

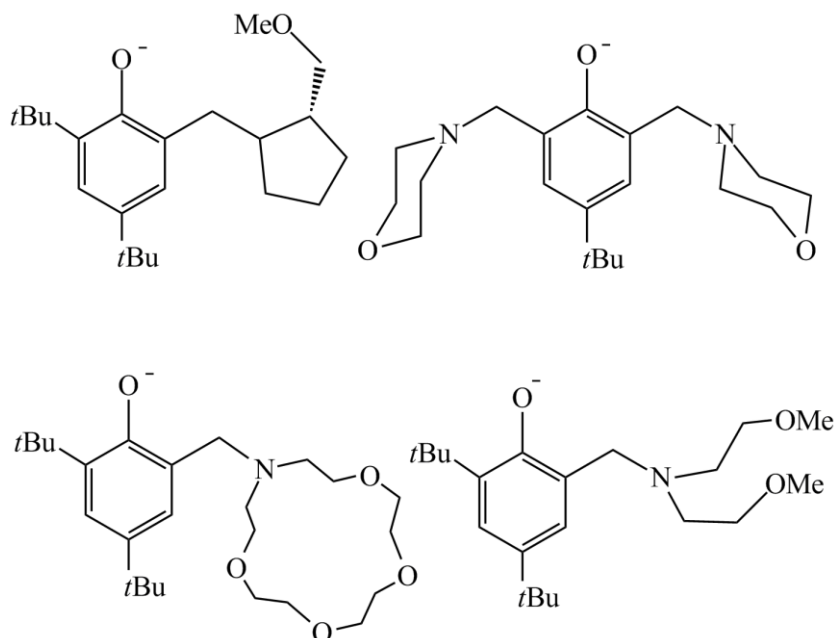


**Figura 2:** mecanismo general de hidroaminación intramolecular.

El proceso descrito representa el mecanismo general aceptado para estas transformaciones, sin embargo, cuando se emplean catalizadores con metales de los grupos principales, lantánidos y actínidos, la racionalización detallada del mismo sigue siendo objeto de controversia. Se encuentran descritas tres propuestas de mecanismo, dependiendo de la etapa determinante de la velocidad de reacción. En una primera propuesta, la etapa limitante de la velocidad de reacción es la inserción de la olefina en el enlace M–N. Por un lado, hay autores que señalan que el estado de transición limitante de la velocidad de reacción es un metalociclo de cuatro centros, que se genera por formación de un enlace M–C y N–C al mismo tiempo que se rompen los enlaces M–N y C=C. Como la protonólisis del intermedio alquilo formado no interviene en el paso limitante de la

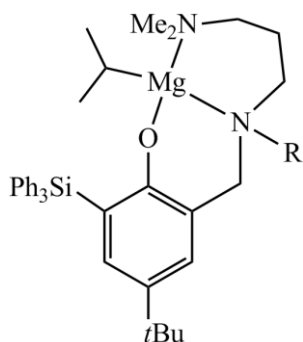
velocidad, ésta sólo depende de la concentración de catalizador  $v = k_{\text{obs}} [\text{catalizador}]^{2,3,4}$ .

En la bibliografía pueden encontrarse compuestos de magnesio, calcio y cinc que siguen el mecanismo anterior. En la figura 3 se representan ligandos fenoxo funcionalizados con grupos dadores empleados para estabilizar compuestos de calcio activos en la hidroaminación de olefinas de acuerdo con este comportamiento. El proceso catalítico sigue una cinética de orden cero con respecto al sustrato y orden uno respecto al catalizador.<sup>4d</sup>



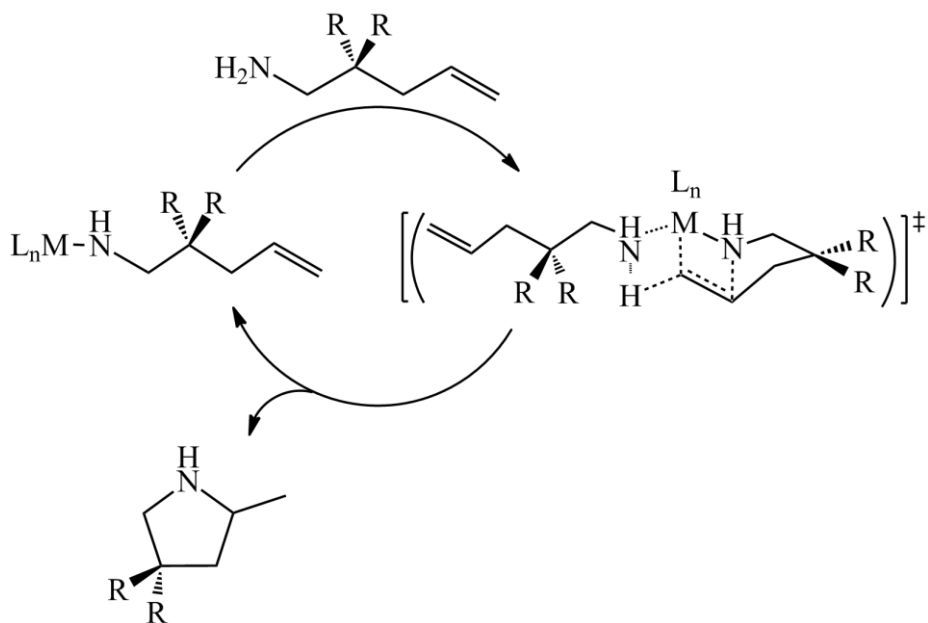
**Figura 3:** ligandos fenoxo funcionalizados con grupos dadores.

También hay descritos derivados de magnesio con ligandos que poseen grupos muy voluminosos como  $-\text{SiPh}_3$  en un anillo aromático (Figura 4) que siguen el mismo mecanismo.<sup>4c</sup>



**Figura 4:** compuestos de magnesio que siguen una cinética de orden cero con respecto al sustrato.

En la segunda propuesta la velocidad del proceso de hidroaminación depende tanto de la concentración de catalizador como de la de sustrato. La cinética de la reacción es de orden uno respecto de cada una de las dos especies,  $v = k_{\text{obs}} [\text{catalizador}] [\text{aminoalqueno}]$ .<sup>2a,2k,5</sup> Por ello, se propone que, en este mecanismo bimolecular, en la etapa limitante de la velocidad de reacción interviene, además de la especie activa, una molécula de sustrato externa. Por tanto, la formación del enlace C–N es concertada con la protonación del enlace M–C por parte de una segunda molécula de aminoalqueno. En el estado de transición se forma un metalaciclo de seis miembros, tal y como se muestra en la figura 5.

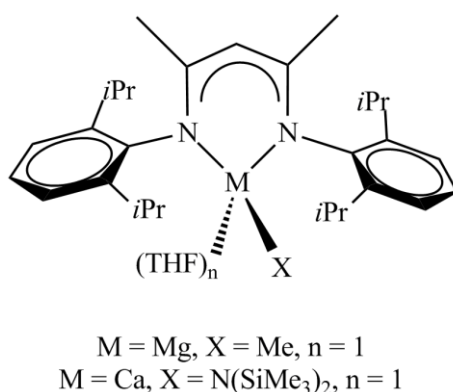


**Figura 5:** mecanismo de hidroaminación intramolecular asistido por otra molécula de sustrato.

El proceso de ciclación asistido por el ligando es inhibido tanto por el sustrato como por el producto.<sup>5</sup> Ambos compuestos, a altas concentraciones, saturan la esfera de coordinación del metal, de modo que al impedirse que la olefina se acerque al entorno metálico se interrumpe el proceso catalítico.

En la bibliografía se pueden encontrar varios ejemplos de catalizadores de magnesio, calcio y cinc que siguen esta segunda propuesta. Los complejos amida y alquilo homolépticos de magnesio y calcio  $M[(N(SiMe_3)_2)(THF)_n]$  y  $M[(CH(SiMe_3)_2)(THF)_2]$  ( $M = Mg, Ca$ ;  $N = 0, 2$ ) se han empleado tanto en hidroaminación intra- como intermolecular y siguen el mecanismo bimolecular.<sup>6</sup>

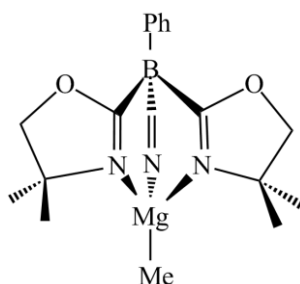
Los derivados alquilo y amido de magnesio y calcio estabilizados con el ligando  $\beta$ -dicetoiminato (Figura 6) también siguen el comportamiento cinético anterior,<sup>5a,6a</sup> observándose que los catalizadores sufren inhibición a altas concentraciones de sustrato.



**Figura 6:** catalizadores de magnesio y calcio estabilizados con ligandos  $\beta$ -dicetoiminato.

El complejo de magnesio estabilizado con el ligando tris(oxazolil)borato que se muestran en la figura 7 también sigue un mecanismo bimolecular.<sup>5b,7</sup> Cuando se emplea el compuesto anterior como catalizador, la ciclación de los sustratos estudiados se produce mediante el mecanismo asistido por el sustrato resumido en la figura 5.





**Figura 7:** complejo de magnesio estabilizado con el ligando tris(oxazolil)borato que sigue un mecanismo de hidroaminación asistido por una molécula de sustrato.

En una tercera propuesta mecanística, se plantea que la etapa limitante de la velocidad de reacción es la protonación del enlace M–C formado tras la inserción de la olefina en el enlace M–N.<sup>8</sup> El mecanismo se propone a partir de cálculos teóricos DFT basados en las pruebas catalíticas llevadas a cabo empleando el catalizador de magnesio representado en la figura 7. De esta forma, la reacción de inserción sería reversible y tendría una energía menor que la inserción asistida por el sustrato representada en la figura 5. El mecanismo propuesto estaría de acuerdo con una cinética de primer orden con respecto al catalizador y al sustrato.

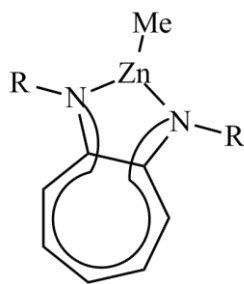
### 5.1.2 Influencia del centro metálico.

En el capítulo anterior se ha detallado cómo la naturaleza del centro metálico de un catalizador influye en su actividad catalítica en los procesos de ROP. En el presente capítulo se describirá cómo en las reacciones de hidroaminación intramolecular también se observa la misma dependencia. En la bibliografía hay descritos varios estudios comparativos de catalizadores de magnesio y calcio que muestran que la actividad catalítica aumenta considerablemente al pasar de magnesio a calcio.<sup>5-6,7</sup> En las figuras 6 y 7 se detallan complejos de ambos metales con ligandos  $\beta$ -dicetoiminato y tris(oxazolil)borato respectivamente que siguen esta tendencia. El mismo efecto se ha observado en los complejos amida y alquilo homolépticos de magnesio y calcio  $M[(N(SiMe_3)_2)(THF)_n]$  y  $M[(CH(SiMe_3)_2)(THF)_2]$  ( $M = Mg, Ca; N = 0, 2$ ).<sup>6</sup> Basándonos en un criterio similar al de la ROP de ésteres cíclicos, el comportamiento observado se puede explicar por la mayor polaridad del enlace M–N ( $M = Mg, Ca$ ). El enlace es más reactivo al bajar en el grupo 2 y, en

consecuencia, en este sentido aumenta la reactividad frente a la inserción de la olefina.

Los catalizadores que presentan un centro metálico de cinc son un caso particular. Los enlaces Zn–C poseen un marcado carácter covalente. Por ello, los derivados alquilo de cinc no son lo suficientemente básicos como para reaccionar con aminas para dar el derivado amido. Como consecuencia, la especie activa no se puede regenerar tras la inserción de la olefina y para que los compuestos de cinc presenten actividad hay que activarlos mediante la formación del derivado catiónico correspondiente.

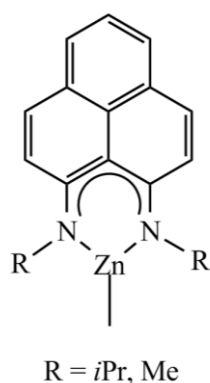
Los derivados aminotroponiminato de cinc que se representan en la figura 8 se han utilizado en la hidroaminación intramolecular tanto de alquinos como alquenos.<sup>9</sup>



R = alquilo, arilo

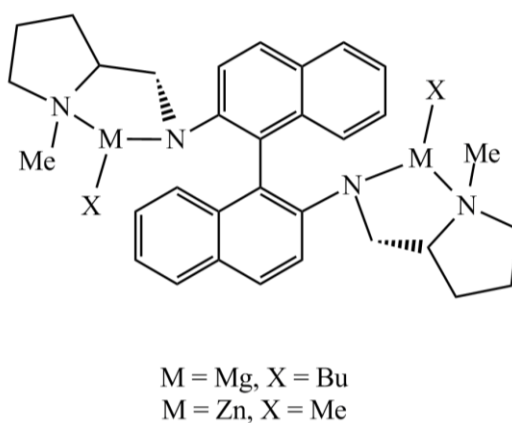
**Figura 8:** derivados aminotroponiminato de cinc empleados en hidroaminación.

Otros derivados de cinc que se han empleado en reacciones de hidroaminación han sido los derivados fenalenileno representados en la figura 9,<sup>10</sup> que presentan una estructura semejante a los derivados aminotroponiminato anteriores. En ambos casos, los derivados neutros son totalmente inactivos frente a la hidrominación intramolecular de aminoalquenos.



**Figura 9:** derivados fenalenileno de cinc.

Se ha descrito un estudio comparativo de compuestos de cinc frente a los correspondientes derivados de metales alcalinotérreos, llevado a cabo con complejos que presentan un ligando quiral derivado de la L-prolina (Figura 10),<sup>11</sup> observándose que el derivado bimetalico de magnesio es más activo que el de cinc. Por tanto, estos compuestos siguen la tendencia de mayor actividad cuanto menor carácter electropositivo del metal encontrado en los derivados de metales alcalinotérreos.

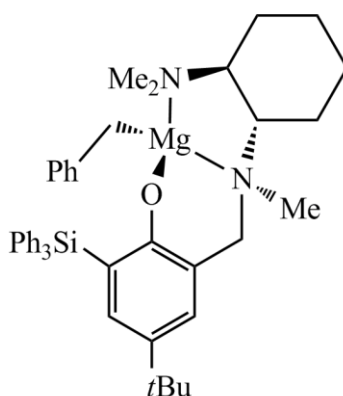


**Figura 10:** derivados bimetalicos de magnesio y cinc.

### 5.1.3 Procesos de hidroaminación enantioselectivos.

En la Química actual uno de los retos sintéticos de mayor interés es la preparación de derivados quirales ópticamente activos. Como se puede observar en las figuras 1, 2 y 5 las reacciones de hidroaminación intramolecular dan lugar a compuestos heterocíclicos. Las reacciones son regioespecíficas y conducen a los productos de inserción tipo Markovnikov, lo que implica que en el producto resultante se forma, al menos, un centro estereogénico. Para conseguir buena selectividad en los procesos catalíticos se han preparado y utilizado catalizadores que presentan un centro estereogénico en su estructura. Los complejos de magnesio y cinc bimetálicos representados en la figura 10 producen pirrolidinas con un moderado valor de exceso enantiomérico (*e.e.* 13-29%). Si se comparan ambos compuestos, se observa que el derivado de cinc ofrece una mayor enantioselectividad que el de magnesio.

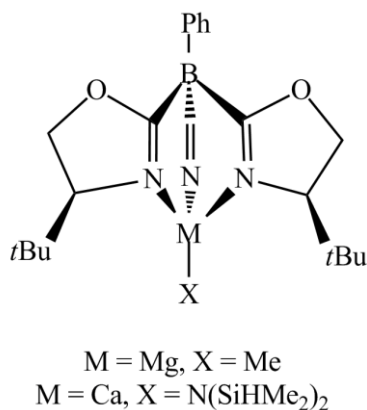
Por otra parte, el derivado fenoxo de magnesio que se representa en la figura 11 ofrece muy buenos resultados, conduciendo a la obtención de pirrolidinas con valores de *e.e.* en el intervalo de 51-93%<sup>12</sup> y es el mejor resultado descrito hasta la fecha con catalizadores de magnesio.



**Figura 11:** complejo quiral de magnesio.

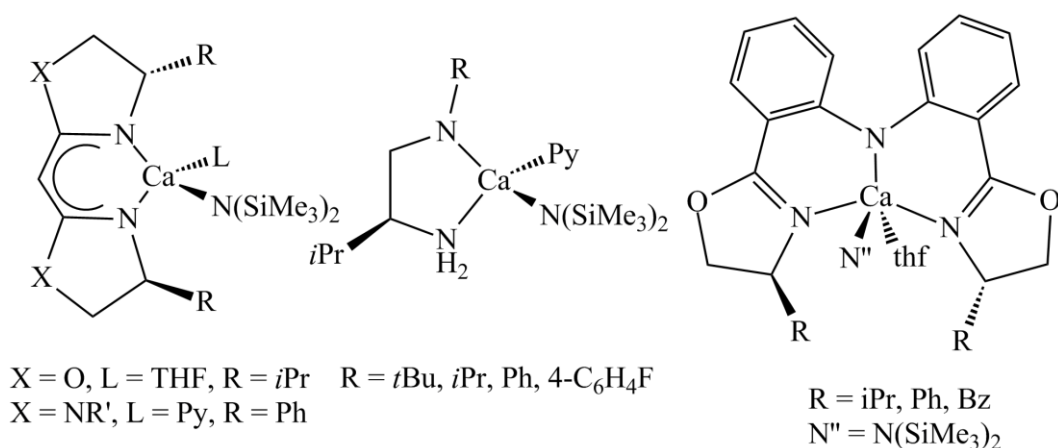
Los derivados tris(oxazolil)borato de magnesio y calcio que se representan en la figura 12 también son enantioselectivos a la hora de catalizar la formación de pirrolidinas.<sup>7</sup> El derivado de magnesio ofrece mejores resultados que el correspondiente compuesto de calcio (36 vs 18%

de *e.e.*). Al igual que en el caso de los derivados bimetalicos de magnesio y cinc de la figura 10, al aumentar el radio del metal disminuye la selectividad del proceso catalítico.



**Figura 12:** complejos tris(oxazolil)borato de magnesio y calcio.

Otros catalizadores de calcio con ligandos ópticamente puros que se pueden encontrar en la bibliografía se ilustran en la figura 13, destacando los derivados bisoxazolina (BOX)<sup>13</sup> bisimidazolina,<sup>14</sup> etilendiamina<sup>15</sup> o *R*-BOPA.<sup>16</sup> El último ejemplo es el compuesto de calcio que presenta una mayor selectividad en la ciclación de aminoalquenos (*e.e.* 50%). En general, los compuestos de calcio adolecen de una precaria estabilidad frente al equilibrio de Schlenk. Por ello, el compuesto heteroléptico quiralmente puro se transforma en los derivados homolépticos que presentan una enantioselectividad menor.



**Figura 13:** compuestos quirales de calcio usados en hidroaminación intramolecular.

#### **5.1.4 Plan de trabajo y objetivos.**

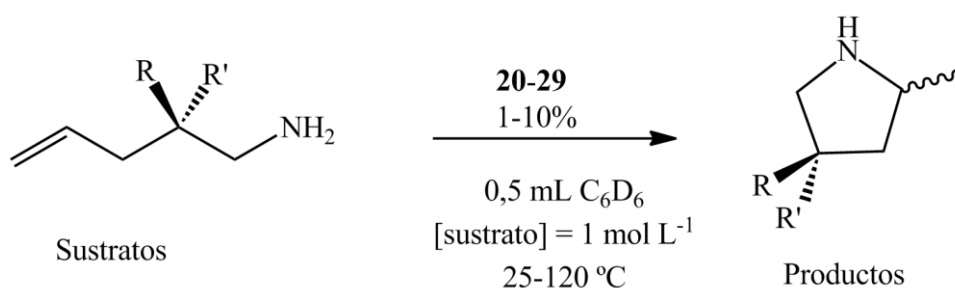
Teniendo en cuenta los antecedentes expuestos nos propusimos los siguientes objetivos para el presente capítulo:

1. Estudiar la actividad de los compuestos de magnesio, calcio y cinc neutros preparados en el capítulo 3 como catalizadores en reacciones de hidroaminación intramolecular.
2. Estudiar la actividad de los compuestos catiónicos de magnesio y cinc preparados en el capítulo 3 como catalizadores en reacciones de hidroaminación intramolecular y comparar los resultados con los obtenidos en los derivados neutros.
3. Comprobar la posible estereoselectividad de los catalizadores.
4. Estudiar el mecanismo que siguen los complejos metálicos, tanto neutros como catiónicos.

## 5.2 Discusión de resultados.

### 5.2.1 Condiciones generales de los ensayos catalíticos.

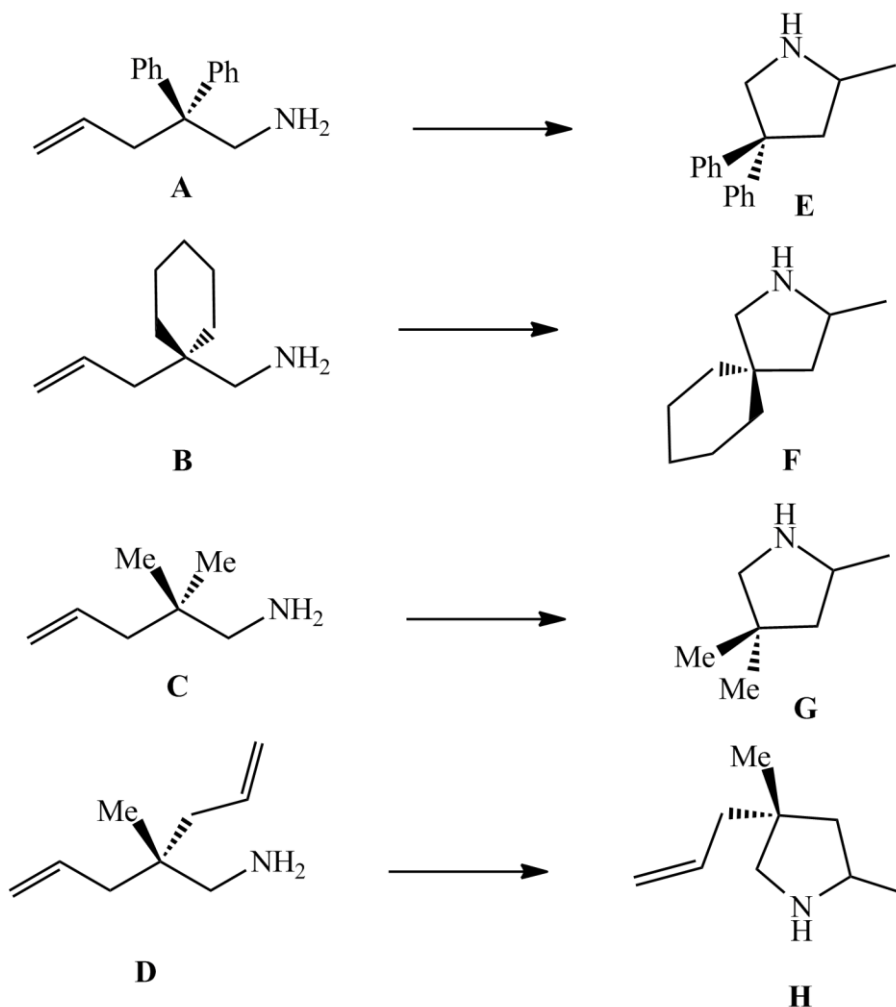
Teniendo en cuenta los antecedentes descritos, como parte de nuestra tarea de trabajo nos planteamos el estudio de la actividad catalítica de los complejos **17-29** cuya síntesis se describe en el capítulo 3 en procesos de hidroaminación intramolecular (Esquema 1). A pesar de que existen derivados de metales alcalinos activos en hidroaminación intramolecular de aminoalquenos<sup>2b</sup> los derivados de litio, sodio y potasio **17-19** no muestran actividad en las condiciones estudiadas, por lo que nuestros estudios se basan en los derivados de magnesio, calcio y cinc **20-29**. En todos los casos se han llevado a cabo estudios de las condiciones óptimas de reacción en las que dichos compuestos muestran una mayor reactividad. Todos los ensayos se han llevado a cabo en tubos de RMN con cierre de teflón. Como disolvente se ha empleado 0,5 mL de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> y la cantidad de sustrato es de 0,5 mmol, obteniendo concentraciones de sustrato en todos los ensayos de 1 mol L<sup>-1</sup>. La cantidad de catalizador empleada varía entre 1 y 10% en mol con respecto al sustrato. Además, se ha estudiado el efecto de la temperatura de reacción en la actividad catalítica. La temperatura a la que se lleva a cabo las pruebas varía entre 25 y 120 °C, en función de la actividad encontrada en cada caso.



**Esquema 1:** condiciones generales de hidroaminación intramolecular con los compuestos **20-29**.

Se han utilizado cuatro sustratos modelo que son utilizados frecuentemente<sup>2b,2j</sup> en estudios de hidroaminación intramolecular (Figura

14). Para comprobar la influencia del impedimento estérico se han variado los sustituyentes en posición  $\beta$  con respecto del grupo amino, pudiendo ser iguales, fenilo (**A**),  $-(CH_2)_5-$  (**B**) y metilo (**C**) o distintos, metilo y alilo (**D**).

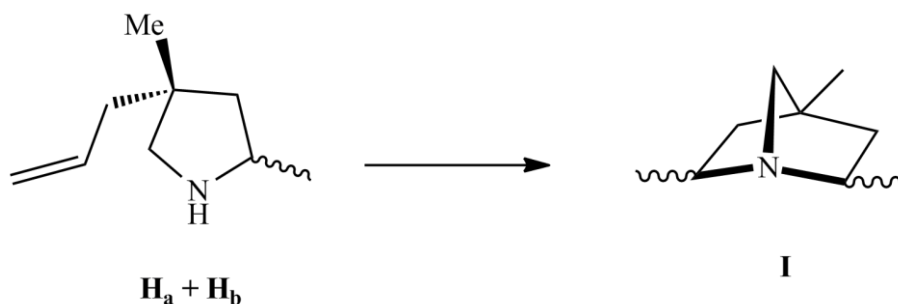


**Figura 14:** sustratos y productos de hidroaminación utilizados en los estudios catalíticos.

En todos los ensayos realizados se observa la formación del producto resultado de la hidroaminación con regioespecificidad Markovnikov. Como consecuencia, se forman pirrolidinas con un centro estereogénico. El caso del sustrato **D** es especialmente interesante, ya que, debido a que en su estructura posee dos dobles enlaces, pueden formarse tres compuestos distintos. Dos de ellos dependen de la disposición relativa de los grupos metilo dentro del anillo. Ambos grupos pueden estar orientados hacia el mismo lado (producto **H<sub>a</sub>**) o hacia lados opuestos (producto **H<sub>b</sub>**). Por otro lado, los productos **H** pueden volver a dar una reacción de hidroaminación

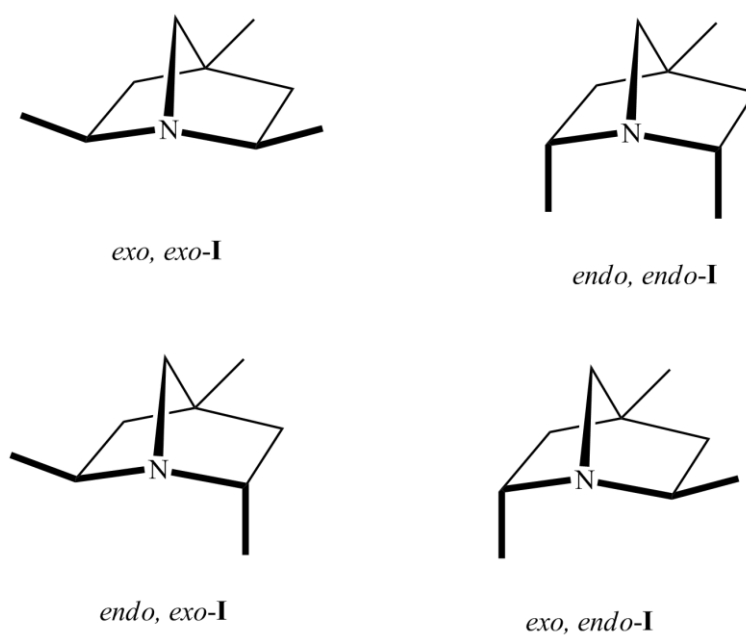


intramolecular, formando el compuesto bicíclico **I**, tal y como se representa en el esquema 2.



**Esquema 2:** reacción de hidroaminación de **H** para dar **I**.

El compuesto **I** puede tener tres diastereoisómeros distintos, dependiendo de la orientación espacial de los grupos metilo en las posiciones 1 y 6. De esta forma, pueden ser (*exo*, *exo*), (*endo*, *endo*) y (*endo*, *exo*)/(*exo*, *endo*), siendo las dos últimas moléculas enantiómeros entre sí (Figura 15)



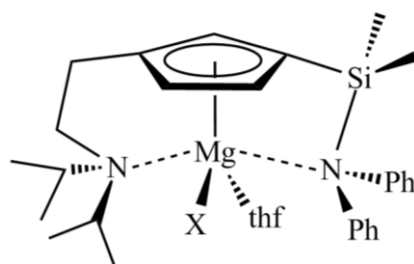
**Figura 15:** distintos isómeros de **I**.

El progreso de los ensayos de hidroaminación intramolecular/ciclación de aminoalquenos se ha seguido por RMN-<sup>1</sup>H. Por comparación de la integral de las señales de los productos **E-I** con respecto de un patrón

interno se puede conocer la conversión alcanzada en cada punto de la reacción. Como patrón se ha elegido mesitileno (1,3,5-trimetilbenceno) y los desplazamientos químicos de los sustratos y productos han sido publicados previamente.<sup>2j</sup>

### 5.2.2 Ensayos catalíticos con los catalizadores neutros de magnesio **20** y **21**.

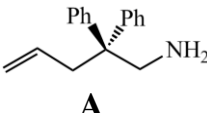
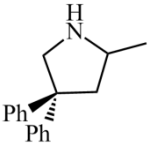
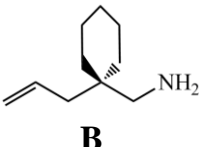
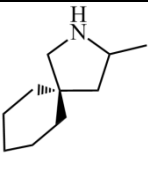
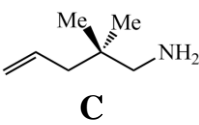
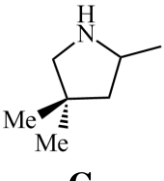
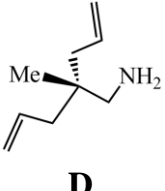
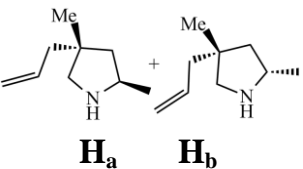
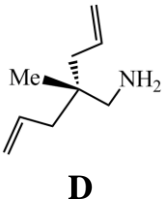
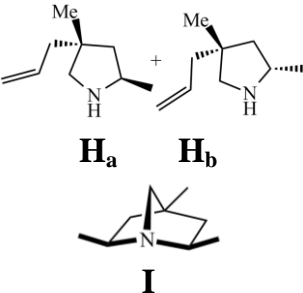
Como se ha descrito en la introducción del presente capítulo, los compuestos de magnesio son activos en procesos de hidroaminación intramolecular/ciclación de aminoalquenos, y por ello se ha estudiado la actividad catalítica de los derivados neutros bencilo y amido de magnesio  $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}\text{X(thf)}]$  ( $\text{X} = \text{Bz}$ , (**20**) y  $\text{N(SiMe}_3)_2$  (**21**), Figura 16). Los resultados obtenidos en las pruebas catalíticas se muestran en la Tabla 1.



$\text{X} = \text{Bz}$  (**20**),  $\text{N(SiMe}_3)_2$  (**21**).

**Figura 16:** compuestos neutros de magnesio **20** y **21** empleados en hidroaminación.

**Tabla 1:** ensayos catalíticos de hidroaminación con los compuestos **20-21**.

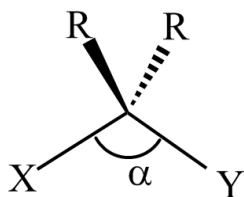
Sustrato	Producto	Cat	[Cat] (% mol)	Temp (°C)	Tiempo (h)	Conv <sup>a</sup> (%)
 <b>A</b>	 <b>E</b>	<b>20</b>	1	25	24	23
		<b>20</b>	2	25	24	84
		<b>20</b>	2	60	1	99
		<b>21</b>	2	60	1	99
 <b>B</b>	 <b>F</b>	<b>20</b>	2	60	24	7
		<b>20</b>	5	90	24	72
		<b>21</b>	5	90	30	75
 <b>C</b>	 <b>G</b>	<b>20</b>	5	90	24	27
		<b>20</b>	10	120	5	86
		<b>21</b>	10	120	5	84
 <b>D</b>	 <b>H<sub>a</sub></b> <b>H<sub>b</sub></b>	<b>20</b>	10	120	4	39/40
 <b>D</b>	 <b>H<sub>a</sub></b> <b>H<sub>b</sub></b> <b>I</b>	<b>20</b>	10	120	24	22/40  23

Condiciones: [aminoalqueno] = 1 mol L<sup>-1</sup>, 0,5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>a</sup> Obtenido por RMN-<sup>1</sup>H mediante integración de la señal de producto frente a la señal del patrón interno (mesitileno).

En una primera aproximación los ensayos catalíticos se llevan a cabo a 25 °C. Cuando se emplea el sustrato **A** (R = Ph) y el catalizador **20** se obtiene una conversión del 23 y 84% con un 1 y 2% de catalizador respectivamente, por tanto, 2% en mol es la concentración idónea de catalizador. Al aumentar la temperatura a 60 °C se observa un pronunciado incremento de la actividad catalítica, pues en una hora se obtiene un 99%

de conversión. El derivado amido de magnesio **21** exhibe una actividad catalítica muy similar al derivado bencilo **20** y en las mismas condiciones (2% mol de catalizador, 60 °C y 1 hora de reacción) se obtienen los mismos valores de conversión en ambos casos, 99%.

Cuando se emplea el sustrato **B** ( $R = -(CH_2)_5-$ ) en las mismas condiciones que para **A** ( $R = Ph$ ) (2% mol de catalizador, 60 °C y 1 hora de reacción), se observa una considerable disminución de la actividad catalítica. Cuando la reacción se lleva a cabo en 24 horas solamente se convierte el 7% de **B** en la pirrolidina **F**. En la bibliografía es habitual encontrar este tipo de comportamiento,<sup>2a,2k,2l,4c,5b,6a,7</sup> que se explica por el efecto Thorpe-Ingold. La disminución del volumen estérico de los grupos geminales  $R$  (en este caso  $-(CH_2)_5-$ ) provoca que el ángulo  $\alpha$  sea mayor (Figura 17), que obliga a que los grupos reaccionantes  $X$  e  $Y$  se encuentren más lejanos en el espacio y hace menos favorable la ciclación.<sup>17</sup>

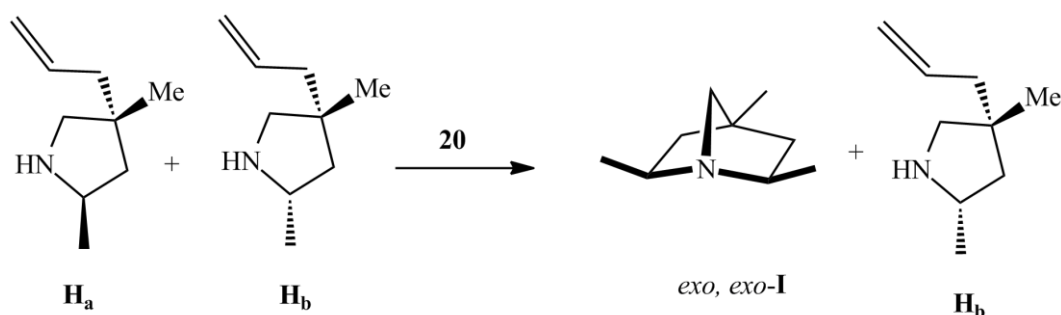


**Figura 17:** efecto Thorpe-Ingold.

Como consecuencia de lo anterior, se debe aumentar la carga de catalizador y la temperatura para obtener valores de conversión apreciables. A 90 °C se consigue un 72% de conversión en 24 horas cuando se emplea un 5% molar de **20**. Al igual que en el caso del sustrato **A**, **20** y **21** muestran una actividad catalítica similar.

El efecto Thorpe-Ingold se vuelve a poner de manifiesto al comparar los resultados de los sustratos **B** y **C**. Cuando se emplea el sustrato **C** en las mismas condiciones que **B** (5% molar de **20**, 90 °C y 24 horas) se obtiene un 27% de conversión en el producto cíclico **G**. El valor de conversión es notablemente inferior al 72% encontrado en el caso del sustrato **B**. Al emplear condiciones más drásticas (10% de catalizador, 120 °C) se obtiene un 86% de conversión en cinco horas. De nuevo, el derivado amido **21** ofrece valores de conversión semejantes, dado que, en las mismas condiciones, se obtiene un 84% de conversión.

Con el sustrato **D** se han empleado las mismas condiciones que en los casos anteriores, 10% en mol de catalizador y 120 °C. Tras 4 horas se observa un 79% de conversión de **D** a la pirrolidina **H**. El compuesto **20** no muestra preferencia a la hora de promover la formación de uno de los dos posibles estereoisómeros de **H**. Los isómeros que disponen los dos grupos metilo en posiciones 2 y 4 hacia el mismo lado (**H<sub>a</sub>**) y hacia lados opuestos (**H<sub>b</sub>**) se obtienen en un 39 y 40% respectivamente. Si la mezcla se deja reaccionando durante 24 horas se observa la aparición de un nuevo producto, denotado como **I**, como resultado de la doble ciclación en tándem de **D** (Esquema 3).

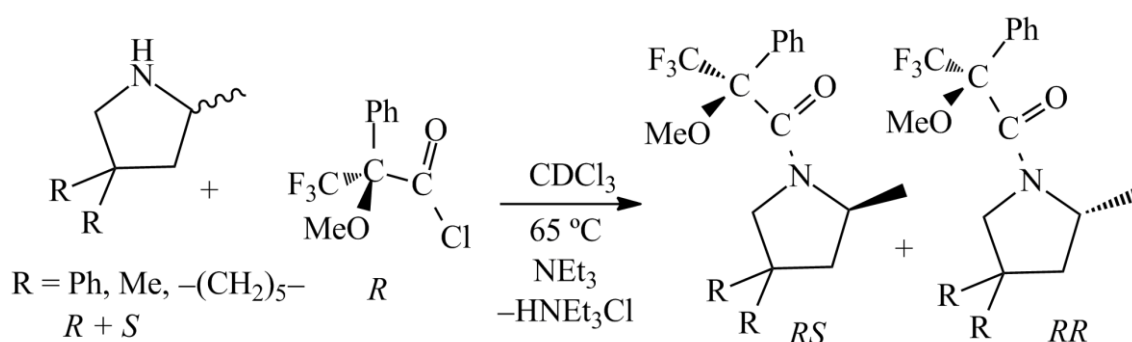


Esquema 3: ciclación de **H** promovida por **20** y **21**.

En la segunda hidroaminación el compuesto **20** es selectivo para uno de los dos estereoisómeros. La cantidad de **H<sub>b</sub>** permanece constante a lo largo del tiempo, mientras que disminuye la de **H<sub>a</sub>** y aumenta la de **I**, lo que afecta a la estereoquímica de los centros estereogénicos de **I**. De los tres posibles diastereoisómeros de **I**, sólo se observa la obtención del isómero *exo,exo* cuando la reacción es catalizada por el compuesto **20**. La selectividad encontrada en la formación de **I** no es habitual y sólo se ha encontrado una publicación<sup>21</sup> en la que se forme el isómero *exo,exo* de forma exclusiva, mientras que en otros compuestos de itrio<sup>2f,18</sup> o litio<sup>2b</sup> se obtienen mezclas de los isómeros (*exo,exo*) y (*endo,exo*). Por tanto, el derivado de magnesio **20** cataliza selectivamente la síntesis de uno de los diastereoisómeros de **I**.

Las pirrolidinas **E-H** presentan un centro estereogénico en su estructura. Para conocer si los catalizadores llevan a cabo la formación

enantioselectiva de los compuestos **E-H** se ha medido el exceso enantiomérico (*e.e.*) de las pirrolidinas preparadas. La medida se lleva a cabo mediante RMN- $^{19}\text{F}$ , empleando el método de las amidas de Mosher.<sup>2j,3e,19</sup> La mezcla de enantiómeros se hace reaccionar con cloruro de (*R*)-(-)- $\alpha$ -metoxi- $\alpha$ -trifluorometilfenilacetilo ópticamente puro, tal y como se muestra en el esquema 4. De esta forma se preparan los dos diastereoisómeros distintos (*RR* y *RS*). Dado que los dos compuestos poseen propiedades físicas diferentes, se pueden distinguir por RMN.

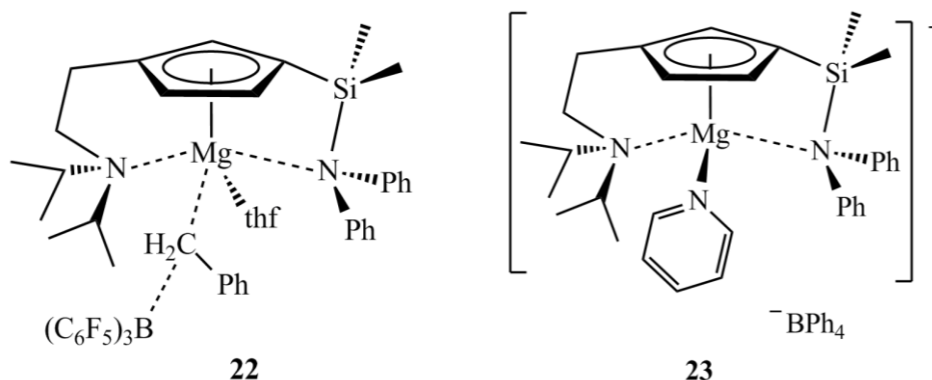


**Esquema 4:** preparación de las amidas de Mosher de los compuestos **E-G**.

Cuando se mide el valor de *e.e.* de las pirrolidinas **E-G** preparadas con los catalizadores **20** y **21** se concluye que en todos los casos se obtienen unos valores de *e.e.* lo suficientemente pequeños (2-9%) como para considerar que los compuestos **20** y **21** ofrecen baja enantioselectividad durante el proceso de hidroaminación.

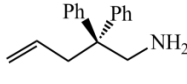
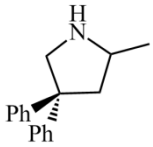
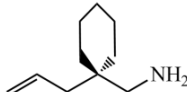
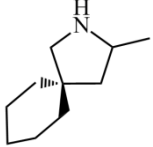
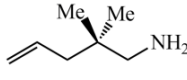
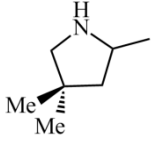
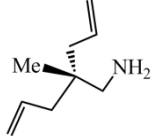
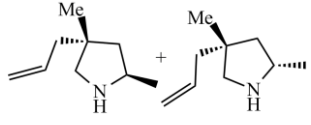
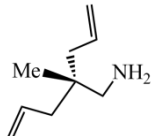
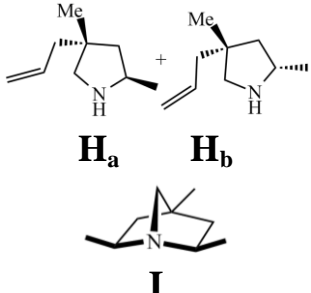
### 5.2.3 Ensayos catalíticos con los catalizadores catiónicos de magnesio **22** y **23**.

Las pruebas catalíticas anteriores se han repetido con los derivados catiónicos  $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{N}i\text{Pr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_n][\text{A}]$  ( $[\text{A}] = [\text{BzB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ,  $n = 1$  (**22**) y  $[\text{A}] = [\text{BPh}_4]$ ,  $n = 0$  (**23**), Figura 18). El primero es inactivo en las condiciones estudiadas, mientras que el compuesto **23** es capaz de catalizar la reacción de hidroaminación intramolecular/ciclación de los sustratos **A-D**. Los resultados de las pruebas se muestran en la tabla 2. En todos los casos se han mantenido las condiciones de concentración de catalizador y temperatura con respecto a las empleadas en los compuestos neutros **20** y **21** (Tabla 1) para poder comparar la actividad catalítica de los derivados neutros **20** y **21** con respecto del catiónico **23**. Cuando se utiliza el sustrato con dos grupos fenilo **A** se necesitan 4 horas de reacción para obtener un 99% de conversión, en vez de la hora necesaria con **20** y **21**.



**Figura 18:** compuestos catiónicos de magnesio **22** y **23** empleados en hidroaminación.

**Tabla 2:** pruebas de hidroaminación intramolecular empleando **23** como catalizador.

Sustrato	Producto	[Cat] (% mol)	Temp (°C)	Tiempo (horas)	Conv <sup>a</sup> (%)
 <b>A</b>	 <b>E</b>	2	60	4	99
 <b>B</b>	 <b>F</b>	5	90	30	75
 <b>C</b>	 <b>G</b>	10	120	5	72
 <b>D</b>	 <b>Ha</b> <b>Hb</b>	10	120	6	44/55
 <b>D</b>	 <b>Ha</b> <b>Hb</b> <b>I</b>	10	120	20	21/54  24

Condiciones: [aminoalqueno] = 1 mol L<sup>-1</sup>, 0,5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>a</sup> Obtenido por RMN-<sup>1</sup>H mediante integración de la señal de producto frente a la señal del patrón interno (mesitileno).

Al usar el sustrato **B** se obtiene un 75% de conversión tras 30 horas de reacción (5% de catalizador y 90 °C). Por tanto, cuando se emplea el catalizador **23** se vuelve a poner de manifiesto el efecto Thorpe-Ingold. Por su parte, cuando la catálisis se lleva a cabo con el sustrato con dos grupos metilo **C** se obtiene un 72% de conversión en 5 horas (120 °C y 10% de catalizador). Para los tres sustratos **A-C** el tiempo necesario para conseguir

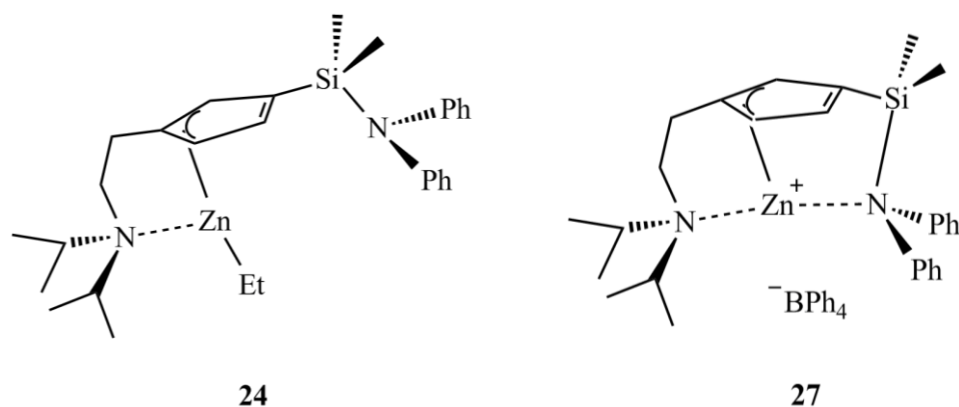


conversiones apreciables aumenta al pasar de los derivados bencilo **20** y amido **21** al catiónico **23**.

Cuando se emplea el sustrato con dos enlaces insaturados, **D**, se obtienen los isómeros con los dos grupos metilo hacia el mismo lado (**H<sub>a</sub>**) y hacia lados opuestos (**H<sub>b</sub>**) con una conversión de 44 y 55% respectivamente. La conversión total del sustrato **D** es del 99%, comportamiento que difiere del encontrado en los derivados **20** y **21**, los cuales apenas mostraban preferencia por uno de los isómeros (39 y 40% de conversión). Si la reacción de hidroaminación se mantiene a 120 °C durante 20 horas se observa, como en el caso de **20** y **21**, que la proporción de **H<sub>a</sub>** disminuye, mientras que aumenta la de **I**. Tras ese tiempo se obtiene un 24% del compuesto bicíclico. Al igual que en el caso anterior, sólo se obtiene el isómero *exo, exo*, de acuerdo con los desplazamientos encontrados en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H.

### 5.2.4 Ensayos catalíticos con los catalizadores de cinc 24 y 27.

Los compuestos de magnesio **20**, **21** y **23** han demostrado ser activos en procesos de hidroaminación intramolecular/ciclación de aminoalquenos. Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, en la bibliografía hay descritos compuestos de cinc capaces de catalizar este tipo de reacciones. Sin embargo, los compuestos neutros de cinc no son capaces de catalizar las reacciones de hidroaminación. Como se ha discutido en la introducción del presente capítulo, durante el proceso catalítico se forma un intermedio que presenta un enlace  $M-C^{3f}$  que se produce tras la inserción de la olefina en el enlace  $M-N$ . Debido al carácter covalente de los enlaces  $Zn-C$  dicho enlace no reacciona con otra molécula de sustrato. En consecuencia, no puede generarse la especie activa, por lo que el proceso catalítico se detiene, lo que justifica que  $[Zn\{\eta^3-C_5H_3-1,3-(CH_2CH_2NiPr_2)(SiMe_2NPh_2)Et\}]$  (**24**, Figura 19) no sea activo bajo las condiciones estudiadas.

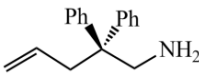
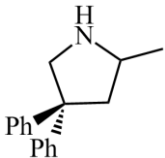
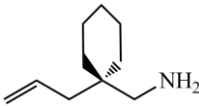
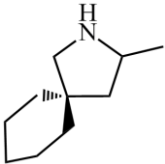
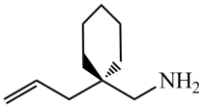
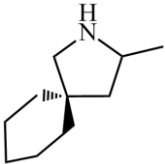
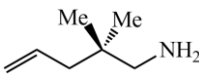
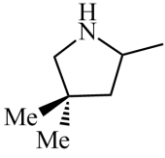
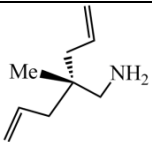
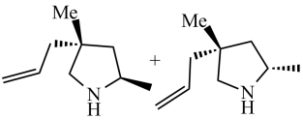


**Figura 19:** compuestos de cinc **24** y **27** empleados en hidroaminación.

Para solventar el inconveniente anterior se recurre a la utilización de las correspondientes especies catiónicas. El compuesto  $[Zn\{\eta^3-C_5H_3-1,3-(CH_2CH_2NiPr_2)(SiMe_2NPh_2)\}][EtB(C_6F_5)_3]$  (**25**), generado a partir de tris(pentafluorofenil)borano, es inactivo en las reacciones de hidroaminación estudiadas, como se ha observado en el derivado de magnesio **22**. En cambio,  $[Zn\{\eta^3-C_5H_3-1,3-(CH_2CH_2NiPr_2)(SiMe_2NPh_2)\}][BPh_4]$  (**27**, Figura 19) muestra actividad en la hidroaminación intramolecular de los sustratos **A-D**. Los resultados de las pruebas

catalíticas llevadas a cabo con **27** como catalizador se muestran en la tabla 3.

**Tabla 3:** resultados de hidroaminación empleando **27** como catalizador.

Sustrato	Producto	[Cat] (% mol)	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	Conv. <sup>a</sup> (%)
 <b>A</b>	 <b>E</b>	5	90	11	89
 <b>B</b>	 <b>F</b>	5	90	48	36
 <b>B</b>	 <b>F</b>	10	120	13	95
 <b>C</b>	 <b>G</b>	10	120	19	73
 <b>D</b>	 <b>H<sub>a</sub></b> <b>H<sub>b</sub></b>	10	120	19	33/40

Condiciones: [aminoalqueno] = 1 mol L<sup>-1</sup>, 0,5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>a</sup> Obtenido por RMN-<sup>1</sup>H mediante integración de la señal de producto frente a la señal del patrón interno (mesitileno).

Cuando se emplea el sustrato **A**, se observa que a temperatura ambiente **27** es totalmente inactivo tras 48 horas de reacción. Para mostrar conversiones apreciables se debe aumentar la concentración de catalizador hasta un 5% y la temperatura hasta los 90 °C. En estas condiciones, se obtiene un 89% de conversión en 11 horas de reacción, resultado que difiere del encontrado en el derivado análogo de magnesio **23** (2% de catalizador, 60 °C y 4 horas, Tabla 2).

Cuando se utiliza el sustrato **B** se observa que, bajo las mismas condiciones que en el caso anterior, **27** muestra una actividad modesta,

pues, tras 48 horas de reacción, se observa un 36% de conversión. Cuando se emplea un 10% de **27** y se aumenta la temperatura hasta los 120 °C se observa que tras 13 horas de reacción un 95% del sustrato **B** se ha convertido en la pirrolidina **F**. En las mismas condiciones, cuando se emplea el sustrato **C** se observa un 73% de conversión tras 19 horas. De nuevo, el derivado de cinc **27** necesita condiciones más drásticas que **23** para observar valores de conversión altos.

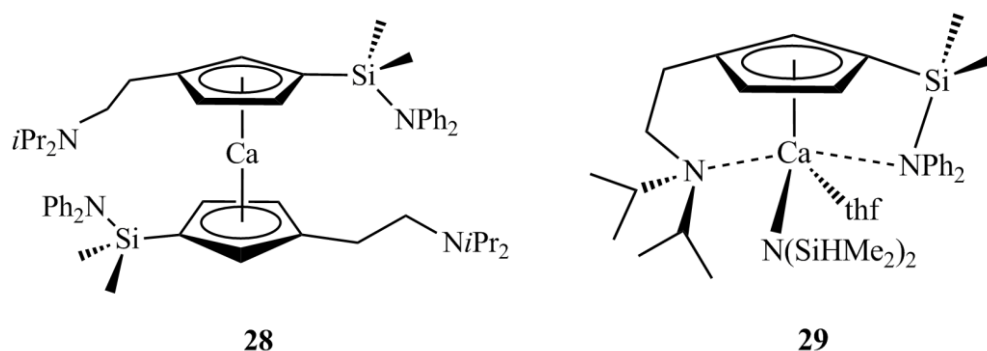
Si se emplea el sustrato **D** tras 19 horas de reacción se obtiene una conversión total del 73% a la pirrolidina **H**. En este caso se obtiene un 33% del isómero que presenta los dos grupos metilo hacia el mismo lado (**H<sub>a</sub>**) y un 40% del que los presenta hacia lados opuestos (**H<sub>b</sub>**). Al contrario de lo que ocurre en los catalizadores de magnesio **20**, **21** y **23**, cuando se emplea el complejo catiónico de cinc **27** no se observa la formación del compuesto bicíclico **I**. La explicación para este fenómeno se puede encontrar en la menor actividad que presenta el derivado de cinc **27** con respecto a los de magnesio.

Los valores de *e.e.* de las pirrolidinas **E-G** obtenidos en las pruebas catalíticas anteriores se han calculado mediante RMN-<sup>19</sup>F de las correspondientes amidas de Mosher. En los tres casos se obtienen valores de exceso enantiomérico lo suficientemente pequeños (8-1%) como para considerar que **27** ofrece una baja enantioselectividad en los procesos de hidroaminación intramolecular.

El compuesto **27** presenta una actividad similar con respecto a la que presentan otros derivados de cinc encontrados en la bibliografía.<sup>9-11,20</sup> Sin embargo, la actividad de **27** es menor que la encontrada en el compuesto análogo de magnesio **23**, como se observa de forma frecuente en la literatura.<sup>5a,11,21</sup> Como se ha discutido en la introducción del presente capítulo, la actividad catalítica de estos compuestos aumenta según lo hace el tamaño del metal y disminuye su electronegatividad.

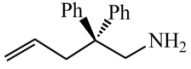
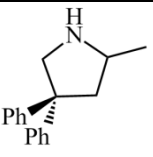

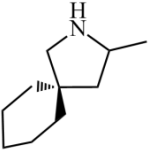
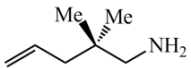
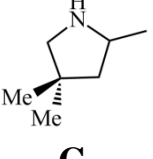
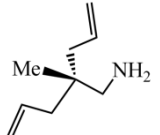
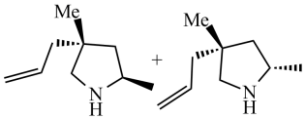
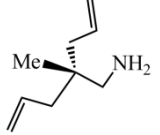
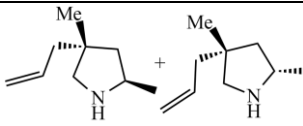
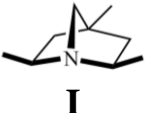
### 5.2.5 Ensayos catalíticos con los catalizadores de calcio **28** y **29**.

Con el objetivo de comparar la actividad catalítica de los derivados de magnesio y cinc **20**, **21**, **23** y **27** frente a los correspondientes compuestos de calcio  $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}_2]$  (**28**) y  $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}\{\text{N(SiHMe}_2\text{)}_2\}\text{(thf)}]$  (**29**, Figura 20) se han repetido las pruebas anteriores usando como catalizadores dichos compuestos. El derivado homoléptico **28** no muestra actividad en las condiciones estudiadas, lo que puede ser atribuido a la fortaleza de enlace entre el ligando ciclopentadienilo y el metal. Debido a ello, el compuesto **28** no puede reaccionar con el sustrato para dar la especie activa en el proceso de hidroaminación. En cambio, el compuesto heteroléptico **29** presenta actividad en los ensayos catalíticos y los resultados de las pruebas se resumen en la tabla 4.



**Figura 20:** catalizadores de calcio **28** y **29** empleados en las reacciones de hidroaminación.

**Tabla 4:** resultados de las pruebas de hidroaminación cuando se emplea **29** como catalizador.

Sustrato	Producto	[Cat] (% mol)	Temp. (°C)	Tiempo (horas)	Conv <sup>a</sup> (%)
 <b>A</b>	 <b>E</b>	2	60	24	52
		2	90	5	95
 <b>B</b>	 <b>F</b>	5	90	24	31
		5	120	4	94
 <b>C</b>	 <b>G</b>	10	120	20	85
 <b>D</b>	 <b>Ha</b> <b>Hb</b>	10	120	6	54/41
 <b>D</b>	 <b>Ha</b> <b>Hb</b>	10	120	48	36/41
	 <b>I</b>				19

Condiciones: [aminoalqueno] = 1 mol L<sup>-1</sup>, 0,5 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>a</sup> Obtenido por RMN-<sup>1</sup>H mediante integración de la señal de producto frente a la señal del patrón interno (mesitileno).

El compuesto **29** no es activo a temperatura ambiente con ninguno de los sustratos. Cuando se utiliza el sustrato **A** en las mismas condiciones que los derivados de magnesio **20**, **21** y **23** (2% de catalizador y 60 °C, Tablas 1 y 2) sólo se obtiene un 52% de conversión tras 24 horas. En cambio, si se aumenta la temperatura a 90 °C, manteniendo constante la concentración de

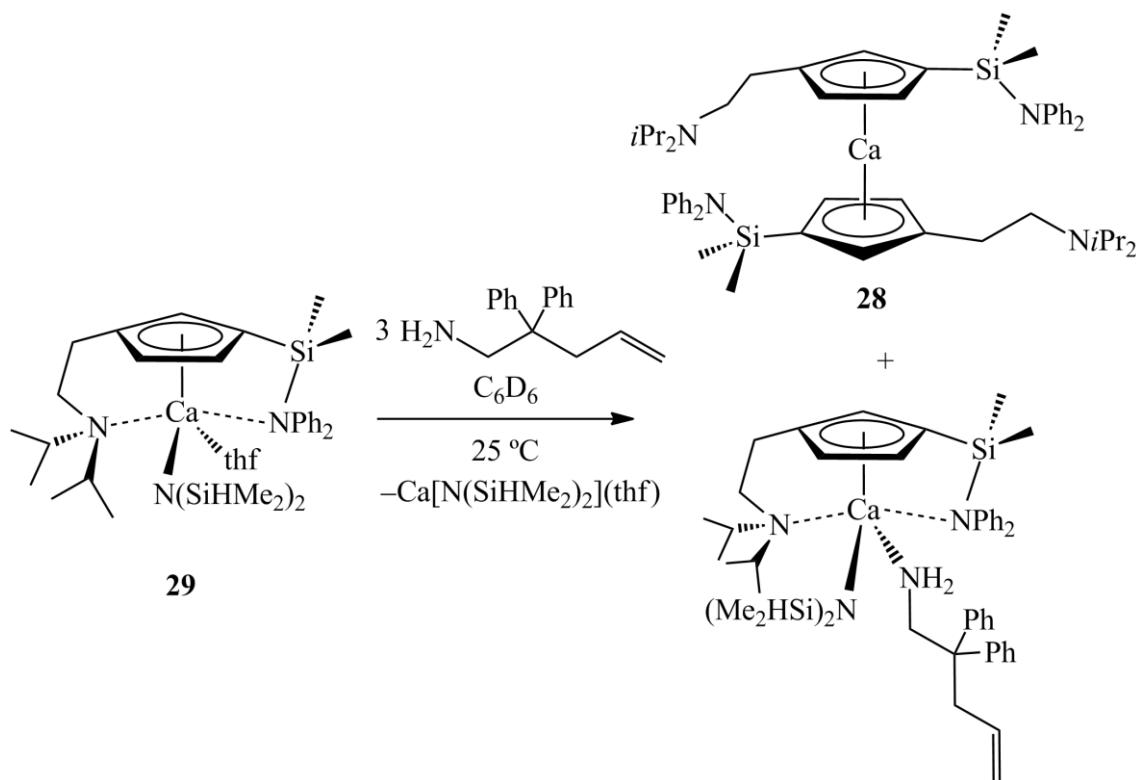
catalizador, se obtiene un 95% de conversión tras 5 horas. Al igual que en los casos anteriores con los sustratos **B** y **C** se observa una menor actividad catalítica y, por tanto, se debe aumentar la temperatura a 120 °C. Cuando se emplea el sustrato **B** y con una concentración de catalizador del 5% se obtiene un 94% de conversión tras 4 horas, mientras que con el sustrato **C** se necesita un 10% de catalizador y 20 horas para obtener un 85% de conversión.

Cuando se utiliza **D** como sustrato, se obtiene un 95% de conversión total sobre el producto **H** tras seis horas de reacción (10% de catalizador y 120 °C). Se obtiene un 41% del isómero que tiene los dos grupos metilo orientados hacia lados opuestos (**H<sub>b</sub>**) y un 54% del isómero que los dispone hacia el mismo lado (**H<sub>a</sub>**). Por tanto, en el compuesto **29** se observa el efecto contrario al encontrado en los compuestos de magnesio y cinc **23** y **27**, en los que el isómero **H<sub>a</sub>** se obtiene en menor proporción. Tras 48 horas de reacción se observa un 19% del compuesto bicíclico *exo, exo*-**I**, mientras que la proporción de **H<sub>a</sub>** disminuye del 54 al 36%.

Los valores de *e.e.* de las pirrolidinas **E-G** se han medido mediante el método de las amidas de Mosher. Los datos obtenidos son de 10, 8 y 2% para los heterociclos **E**, **G** y **F** respectivamente. Por tanto, y al igual que en los casos anteriores, el compuesto **29** presenta una modesta enantioselectividad. Los valores son más bajos que los mejores resultados publicados hasta la fecha con complejos de calcio (14-50%).<sup>16</sup> Debido al mayor tamaño del átomo de calcio comparado con magnesio y cinc, los catalizadores que presentan este metal exhiben una moderada enantioselectividad.<sup>7,14-15</sup>

El compuesto de calcio **29** es más activo que el derivado de cinc **27**, sin embargo presenta una menor actividad que los compuestos de magnesio **20**, **21** y **23**. El empleo de derivados de metales alcalinotérreos en procesos de hidroaminación es muy reciente. Sin embargo, en la bibliografía existen varios estudios comparativos entre catalizadores de magnesio y calcio,<sup>5a,6-7,22</sup> observándose que los derivados de calcio muestran una mayor actividad que los correspondientes de magnesio, tal y como se puede observar en otros procesos catalíticos, como en la polimerización de ésteres cíclicos. La diferencia en cuanto a actividad catalítica se debe al mayor tamaño y mayor

carácter electropositivo del átomo de calcio con respecto al de magnesio. Sin embargo, en nuestro caso se observa el efecto contrario, lo que se puede atribuir a la baja estabilidad de **29** frente al equilibrio de Schlenk. En el capítulo 3 de la presente memoria se ha descrito que el compuesto **29** sólo es estable en disolución en presencia de moléculas de THF. Al añadir otro compuesto con capacidad coordinativa, como los sustratos **A-D**, se puede desplazar al THF de la esfera de coordinación del metal, favoreciendo la formación de los correspondientes derivados homolépticos. Las pruebas en las que se emplea el compuesto **28** como catalizador no muestran actividad bajo las condiciones estudiadas. Por tanto, la formación del compuesto inactivo **28** a partir de **29** hace que disminuya la actividad catalítica, puesto que en el medio hay menos especie activa. Para confirmar esta suposición se hace reaccionar **29** junto con tres equivalentes del sustrato **A** en un tubo de RMN empleando  $C_6D_6$  como disolvente. A temperatura ambiente se observa la desaparición de **29** de forma inmediata y la formación de **28** junto con otro compuesto, fruto de la coordinación de moléculas de sustrato al centro metálico de **29** (Esquema 5). Ambos compuestos se encuentran en proporción 1:1.

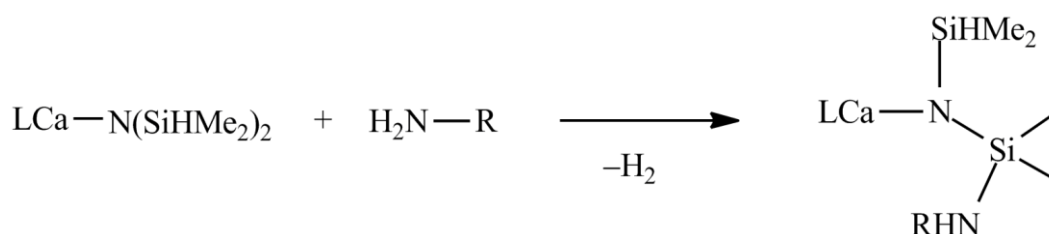


**Esquema 5:** reactividad de **29** con el sustrato **A**.



En la reacción a temperatura ambiente no se observa la formación de la amina  $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2$ , por lo que el sustrato **A** podría desplazar a la molécula de THF coordinada al metal, modificando los desplazamientos químicos del compuesto **29**. La reactividad observada justifica la falta de actividad de **29** en hidroaminación a temperatura ambiente. Por otra parte, se ha descrito en la bibliografía que los complejos de calcio con escasa estabilidad frente al equilibrio de Schlenk presentan baja actividad en las reacciones de hidroaminación intramolecular.<sup>13-16</sup>

Durante el transcurso de las pruebas catalíticas realizadas en nuestras experiencias se ha observado la formación de pequeñas cantidades de hidrógeno, de acuerdo con los espectros de RMN- $^1\text{H}$ . Sin embargo, durante las reacciones de hidroaminación intramolecular no debería formarse hidrógeno, por lo que pueden darse reacciones laterales que desactiven el catalizador. Carpentier ha observado que el grupo  $-\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$  de ciertos compuestos de calcio da reacciones de acoplamiento Si-N deshidrogenativo con las moléculas de sustrato<sup>4d</sup> (Esquema 6) y el compuesto formado es inactivo en hidroaminación intramolecular.



**Esquema 6:** reactividad del grupo  $-\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$  con aminas.

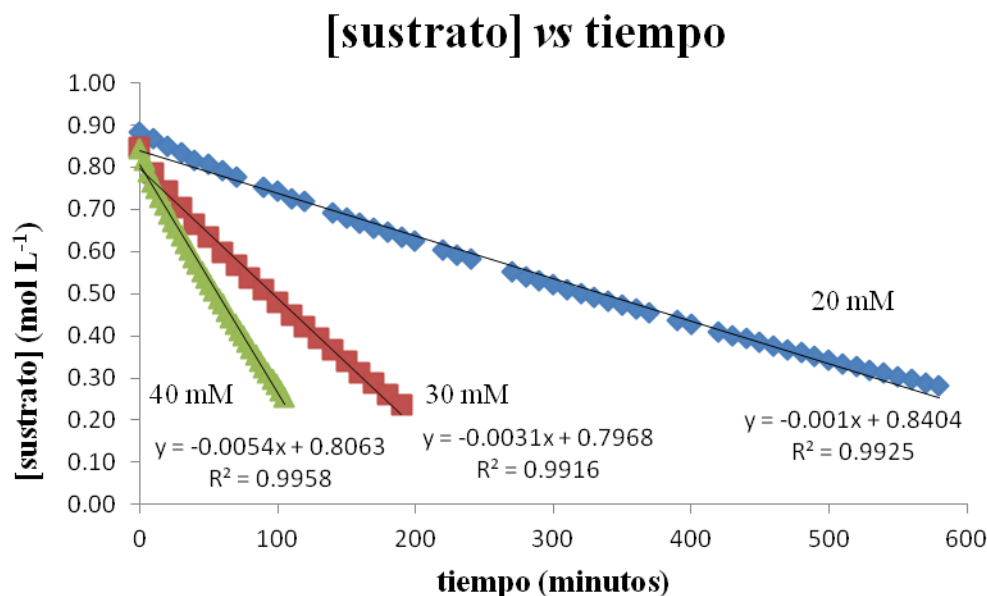
Los resultados encontrados en las pruebas catalíticas del compuesto de calcio **29** y los descritos por Carpentier están en la misma línea que los hallados en compuestos de metales del grupo 3.<sup>2f,4d</sup> Cuando en el catalizador se sustituye un grupo  $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  por  $-\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$  se observa una menor actividad catalítica. La reacción de desactivación descrita en el esquema 6 y la formación del compuesto inactivo **28** parecen ser las causas de la desactivación del compuesto **29** y, por tanto, de la menor actividad catalítica que exhibe.

### 5.3 Mecanismos de hidroaminación.

Conocer el mecanismo que opera en el proceso catalítico de hidroaminación descrito en los apartados anteriores es muy útil de cara a introducir modificaciones que mejoren la actividad y/o selectividad del catalizador. En la introducción del presente capítulo se han descrito los mecanismos más frecuentes encontrados en la bibliografía, demostrando que los catalizadores siguen distintos comportamientos cinéticos en función del mecanismo. Para determinar el mecanismo que siguen nuestros catalizadores se han llevado a cabo una serie de estudios cinéticos. Debido a la mayor actividad que presentan se han elegido para el estudio los compuestos de magnesio **20**, **21** y **23** como catalizadores, empleando el sustrato **A** y realizando la reacción a temperatura ambiente.

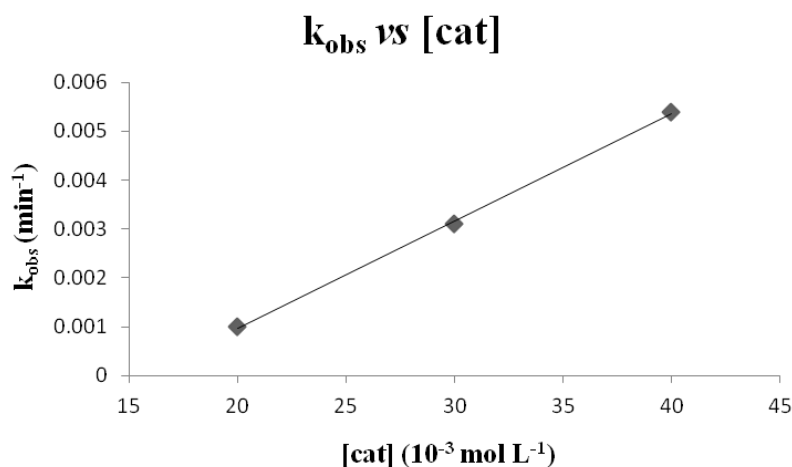
#### 5.3.1 Mecanismo con los compuestos neutros de magnesio **20** y **21**.

Cuando se representa la concentración del sustrato frente al tiempo de reacción a una concentración constante del catalizador **20** se observa una relación lineal entre ambos, representación que se ilustra en la figura 21. El comportamiento observado es propio de cinéticas de orden cero con respecto al sustrato.<sup>2l,3d,4a,4c,4d</sup> En las reacciones de hidroaminación catalizadas que siguen este perfil cinético la etapa determinante de la velocidad de reacción es la inserción de la olefina en el enlace M–N.



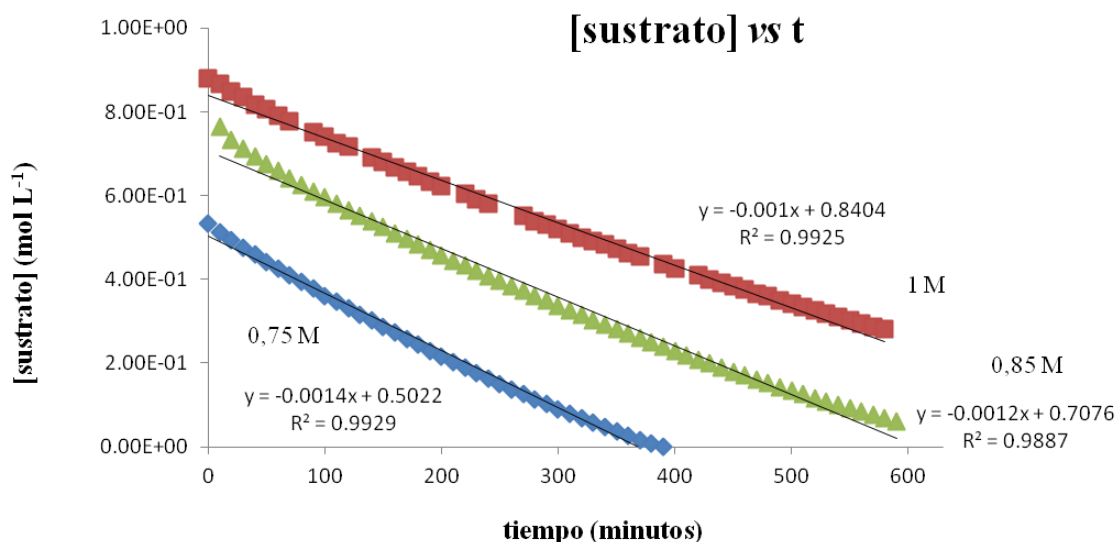
**Figura 21:** representación de [sustrato] vs tiempo a tres concentraciones distintas de **20**, 20, 30 y 40 mM.

Si se realiza la misma representación para tres concentraciones distintas de **20** (20, 30 y 40 mM) se observa que las tres siguen el mismo comportamiento. La constante de velocidad ( $k_{\text{obs}}$ ) se incrementa con la concentración de **20** (Figura 22). Para conocer el orden de reacción frente al catalizador se representa  $k_{\text{obs}}$  frente a **[20]**. Dicha representación sigue una tendencia lineal, tal y como se puede observar en la figura 22. Por tanto, la cinética de la reacción es de orden uno con respecto al catalizador.



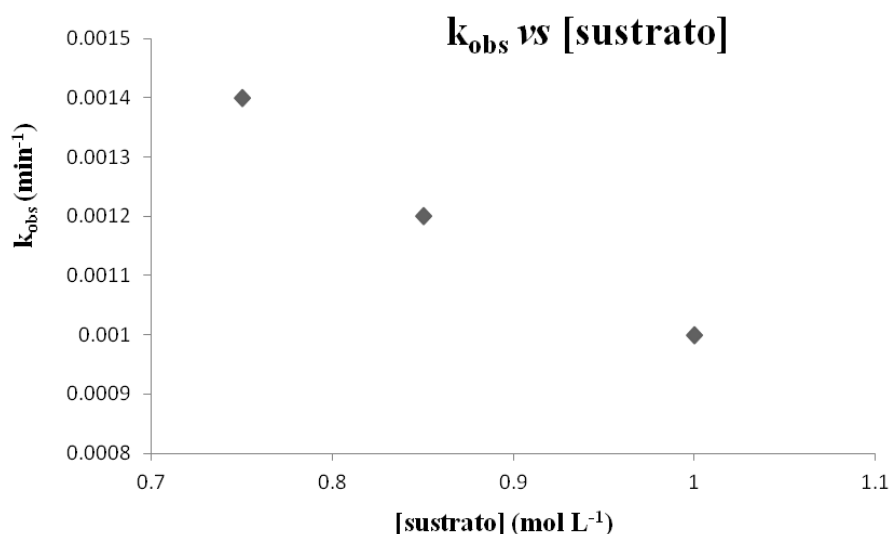
**Figura 22:** representación de  $k_{\text{obs}}$  vs **[20]**.

Si la representación se repite para varias concentraciones iniciales de sustrato y una concentración constante de catalizador (20 mM) se observa que se obtienen tres rectas casi paralelas, tal y como se puede observar en la figura 23.



**Figura 23:** representación de [sustrato] vs tiempo para varias concentraciones iniciales de sustrato (0,75, 0,85 y 1M).

Sin embargo, cuando se representa la constante de velocidad observada en los tres casos frente a la concentración inicial de sustrato se observa que ambas siguen una relación inversa (Figura 24).

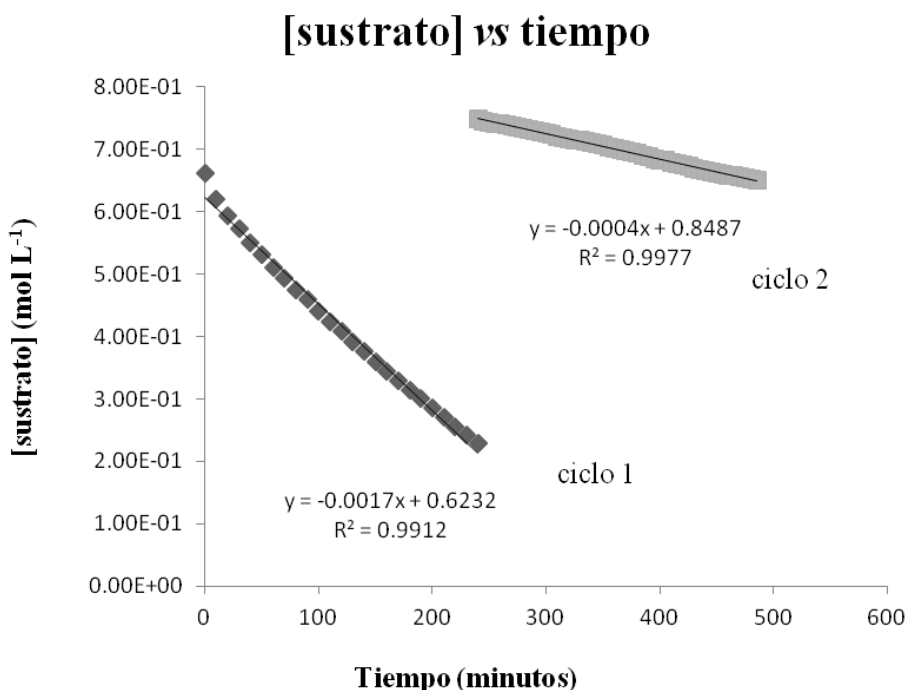


**Figura 24:** Representación de  $k_{\text{obs}}$  vs [sustrato].

Esta situación puede parecer contradictoria con una cinética de orden cero con respecto a la concentración inicial de sustrato. Sin embargo, el comportamiento anterior se ha observado previamente en reacciones de hidroaminación intramolecular cuando se usan como catalizadores compuestos de metales alcalinotérreos<sup>4d</sup> y lantánidos.<sup>23</sup> La disminución de la velocidad de reacción al aumentar la concentración de sustrato se ha justificado por el efecto inhibitorio del catalizador por parte de las moléculas de sustrato.<sup>5-6</sup> La etapa determinante de la velocidad de reacción es la inserción del doble enlace de la olefina en el enlace M–N. La olefina debe interaccionar con el metal como paso previo a la reacción de inserción. Sin embargo, su aproximación a la esfera de coordinación del metal puede estar impedida cuando la concentración de sustrato es alta, lo que explica la menor velocidad de reacción observada al aumentar la concentración inicial de sustrato.

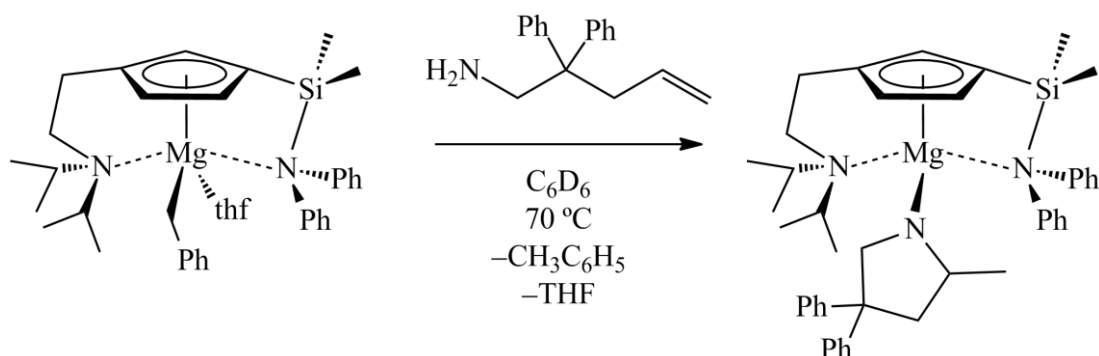
El efecto inhibitorio del sustrato se pone de manifiesto al realizar una recarga de sustrato. Si se representa la concentración de sustrato frente al tiempo de reacción se observa que antes y después de la recarga la cinética sigue una tendencia lineal, aunque la velocidad de reacción es mucho menor en el segundo ciclo comparado con el primero (Figura 25). Por tanto, además del sustrato, la pirrolidina formada en la reacción también

posee efecto inhibitorio, comportamiento que también ha sido descrito previamente en la literatura.<sup>5a</sup> Por otra parte, la menor actividad observada también puede deberse a posibles procesos de desactivación del catalizador durante la reacción catalítica.



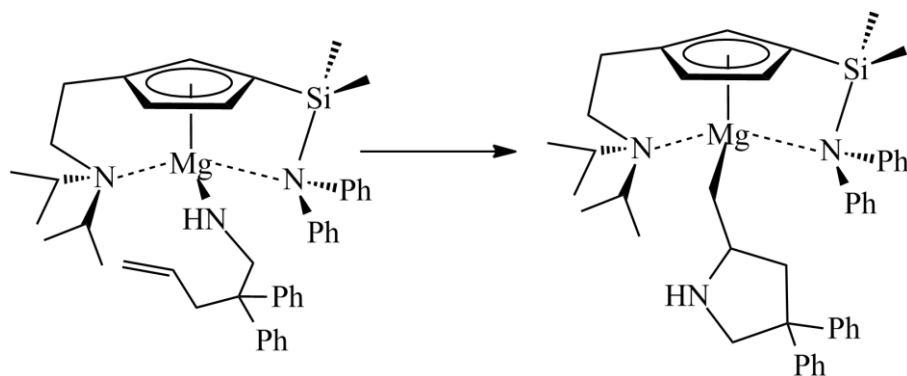
**Figura 25:** Representación de [sustrato] vs tiempo de dos ciclos.

Cuando se lleva a cabo la reacción a 70 °C entre el catalizador **20** y el sustrato **A** en estequiometría 1:1 en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H se observa la formación de tolueno y, lentamente, desaparecen las señales características debidas a la olefina y aparece un patrón de señales similar al producto cíclico **E**. Por tanto, la reacción de hidroaminación tiene lugar en estas condiciones. Además, no se observan señales a campos altos, características de enlaces Mg-CH, por lo que se puede concluir que el producto cíclico se une al metal mediante un enlace amido Mg-N.<sup>5a</sup> En conclusión, la reacción de hidroaminación se produce incluso con la cantidad estequiométrica del aminoalqueno (Esquema 7).



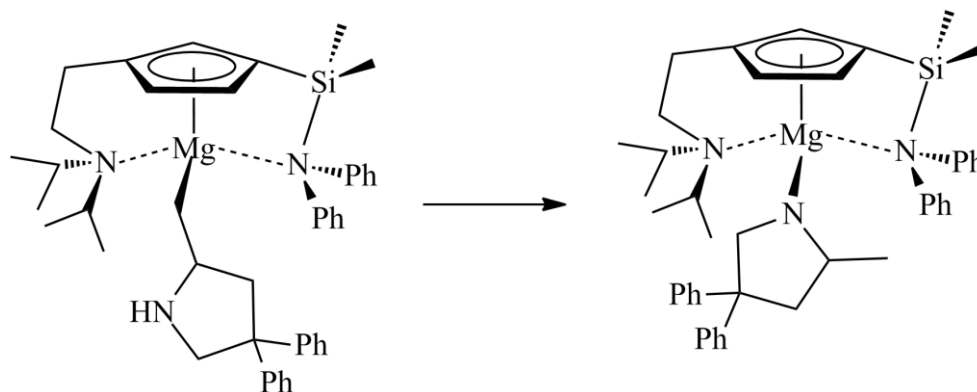
**Esquema 7:** reactividad entre **20** y **A** en estequiometría 1:1.

La reacción representada en el esquema 7 transcurre mediante una serie de pasos. El primero consiste en la aminólisis del grupo bencilo, seguido de la reacción de inserción de la olefina en el enlace Mg–N (Esquema 8).



**Esquema 8:** reacción de inserción de la olefina en el enlace Mg–N.

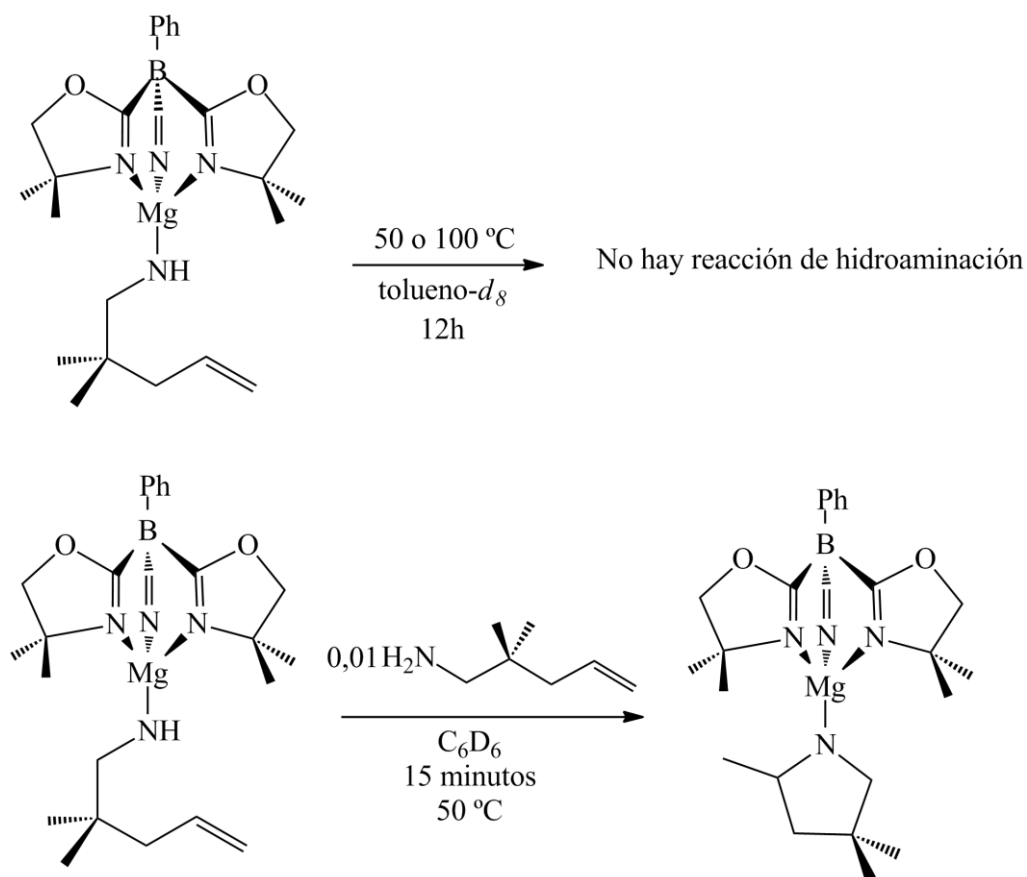
El producto de la reacción representada en el esquema 8 no se ha observado en los espectros de RMN- $^1\text{H}$ , debido a que sufre una segunda reacción de aminólisis del enlace Mg–C para formar el derivado amido final (Esquema 9).



**Esquema 9:** reacción de aminólisis del enlace Mg–C para formar el derivado amido de magnesio.

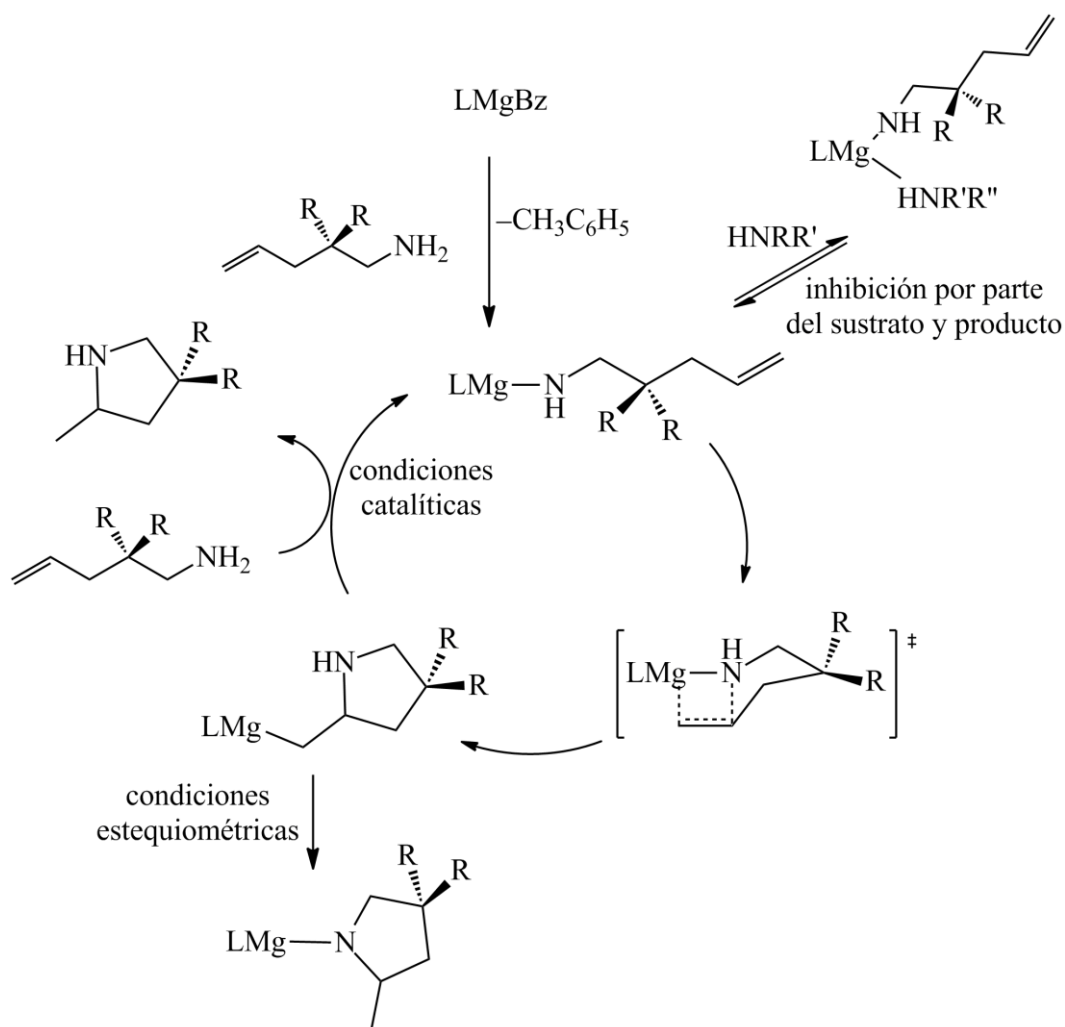
La reacción ofrece información muy útil acerca del mecanismo que sigue el compuesto **20** en la reacción de hidroaminación intramolecular. La inserción de la olefina se produce en presencia de un solo mol de sustrato por catalizador. El comportamiento del compuesto **20** difiere del encontrado en otros derivados de magnesio que precisan de más de un equivalente de sustrato para que se observe la reacción (Esquema 10).<sup>5b</sup>





**Esquema 10:** reacciones de hidroaminación en condiciones estequiométricas (arriba) y en presencia de exceso de sustrato (abajo).

La reactividad encontrada en **20**, junto con los datos cinéticos, llevan a proponer que el paso determinante de la velocidad de reacción es la inserción de la olefina en el enlace  $\text{Mg-N}$ . Dicha reacción se produce mediante la coordinación al centro metálico del enlace insaturado y posterior polarización. Las moléculas de sustrato y la pirrolidina formada en la reacción compiten con la coordinación de la olefina y, por tanto, inhiben al catalizador. Mediante un ataque nucleofílico del grupo amido sobre la olefina polarizada se forma la pirrolidina sustituida correspondiente, que se une al centro metálico mediante el grupo metileno. Tras aminólisis por parte de otra molécula de sustrato se regenera la especie activa y se forma el producto de reacción (Figura 26).



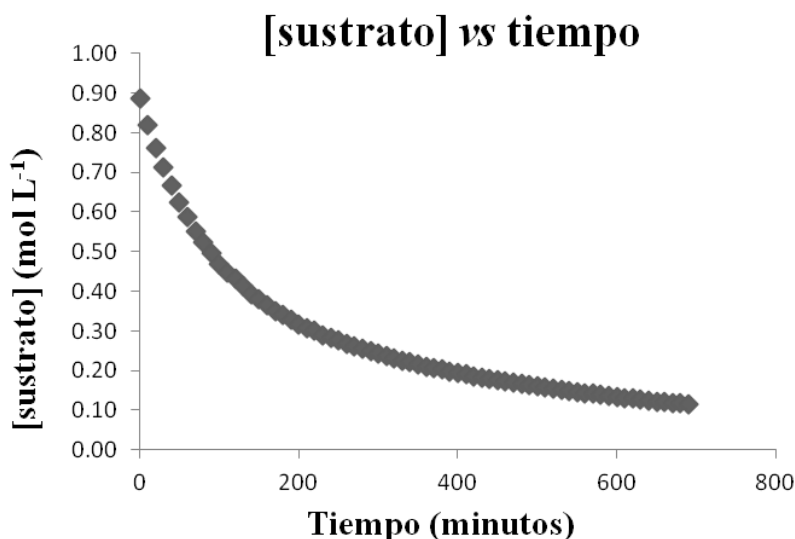
**Figura 26:** ciclo catalítico de hidrogenación intramolecular cuando se emplea **20** como catalizador.

La reacción entre los derivados bencilo **20** y amido y **21** con el sustrato da lugar al mismo compuesto catalíticamente activo, formándose tolueno o 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano respectivamente. Si, se tienen en cuenta las mismas características de comportamiento catalítico encontradas en ambos compuestos, se puede plantear que los derivados **20** y **21** siguen el mismo mecanismo en la hidrogenación intramolecular.

### 5.3.2 Mecanismo con el compuesto catiónico de magnesio **23**.

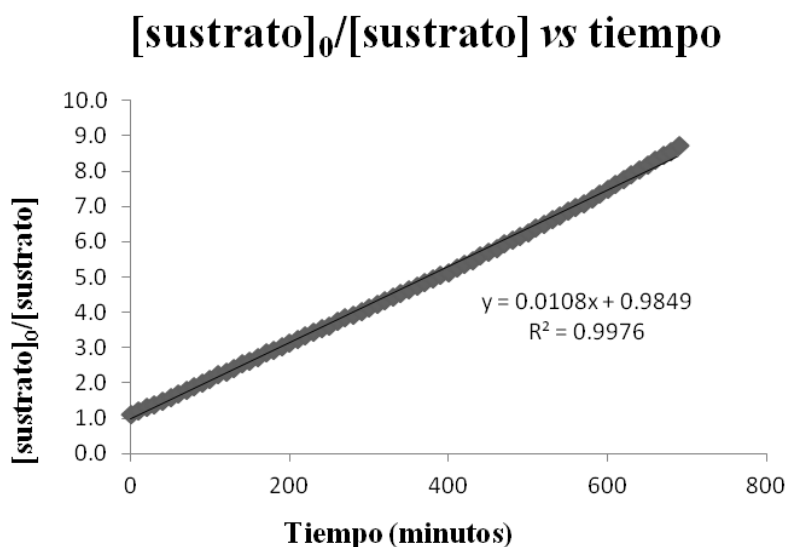
En el apartado anterior se ha propuesto un mecanismo para entender el comportamiento de las especies neutras de magnesio **20** y **21** en las reacciones de hidroaminación estudiadas. Debido a la diferente naturaleza de estos compuestos con respecto de la especie catiónica **23**, decidimos estudiar también el mecanismo que sigue el compuesto **23** en las reacciones de hidroaminación mediante un estudio cinético.

La representación de la concentración de sustrato frente al tiempo de reacción da un perfil muy diferente al encontrado en el catalizador **20**. Las pruebas para el complejo **23** se han realizado a temperatura ambiente con una concentración de sustrato de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  y de  $20 \text{ mmol L}^{-1}$  (2%) de catalizador. Como se muestra en la figura 27, la representación obtenida para el complejo **23** no sigue una relación lineal, sino que la concentración de sustrato disminuye rápidamente a tiempos de reacción cortos para, aproximadamente, a las tres horas de reacción disminuir lentamente (cuando se emplea el derivado bencilo de magnesio **20** como catalizador la concentración de sustrato disminuye linealmente con el tiempo, como se puede ver en las Figuras 21 y 23).



**Figura 27:** Representación de [sustrato] vs tiempo empleando **23** como catalizador.

Cuando se representa  $[\text{sustrato}]_0/[\text{sustrato}]$  frente al tiempo de reacción para el compuesto **23** se obtiene una relación lineal ( $[\text{sustrato}]_0$  = concentración de sustrato inicial, Figura 28). La relación lineal observada se da cuando la cinética de reacción es de segundo orden con respecto al sustrato. Aunque este tipo de cinéticas no son habituales en reacciones de hidroaminación intramolecular, pueden encontrarse en la bibliografía ejemplos de catalizadores de magnesio<sup>4c</sup> o itrio<sup>19c</sup> que siguen la misma tendencia. Sin embargo, no se describe una propuesta mecanística que responda a la cinética observada.



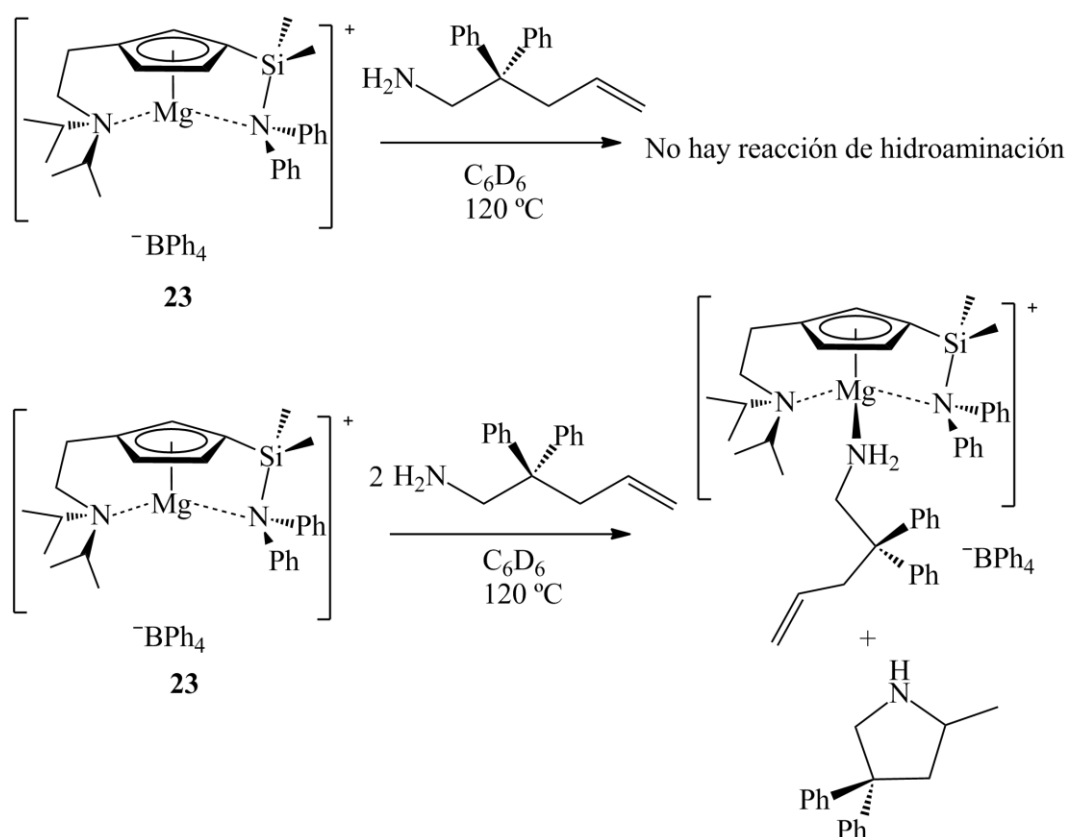
**Figura 28:** Representación de  $[\text{sustrato}]_0/[\text{sustrato}]$  vs tiempo empleando **23** como catalizador.

La diferencia en el comportamiento cinético entre **20** y **23** se puede explicar por la distinta naturaleza de la especie activa en el proceso de hidroaminación. A partir del compuesto **20**, por reacción de aminólisis del enlace Mg–bencilo con una molécula inicial de sustrato se forma una especie amido, mientras que a partir del derivado catiónico **23** dicho compuesto no puede formarse.

La especie activa de los catalizadores de cinc publicados en la bibliografía son derivados catiónicos.<sup>9-10,20a,20b,21,24</sup> Sin embargo, no se ha descrito hasta la fecha ningún comportamiento que siga una cinética de pseudosegundo orden con compuestos catiónicos. El estudio cinético más detallado para estos compuestos ha sido descrito por Mandal y

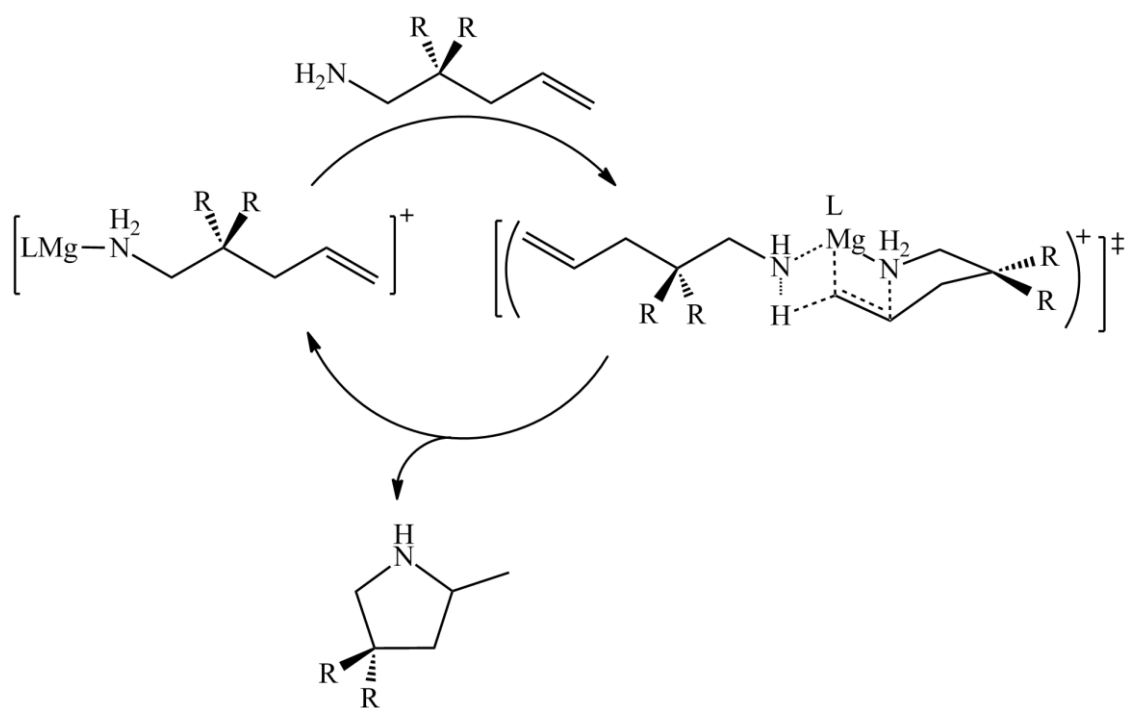
colaboradores,<sup>10</sup> describiendo que los procesos de hidroaminación intramolecular siguen una cinética de pseudoprimer orden. Los autores proponen que en la etapa determinante de la velocidad de reacción intervienen una molécula de sustrato por cada molécula de catalizador. Dado que el compuesto **23** presenta un comportamiento distinto, hace pensar que el mecanismo que sigue **23** es diferente al observado en los catalizadores de cinc descritos en la bibliografía.

Para tener más detalles acerca del mecanismo que sigue la reacción de hidroaminación catalizada por el compuesto **23** se hace reaccionar dicho compuesto con un equivalente del sustrato **A**, no observándose reacción de hidroaminación del sustrato tras dos días a 120 °C. La falta de reactividad observada confirma el comentario anterior, donde se indica que la formación de la especie amido no es posible a partir del complejo **23**. Sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo con dos o más moles de **A** por cada mol de **23** se comprueba la formación de la pirrolidina **E** (Esquema 11). La reactividad observada se encuentra en la misma línea que la descrita por Sadow y colaboradores para catalizadores de magnesio, itrio y circonio,<sup>2k,5b</sup> los cuales describen que en el proceso determinante de la velocidad de reacción intervienen dos moléculas de sustrato. En el estado de transición se produce, de manera concertada, la formación del enlace C–N y la protonación del grupo alquilo resultante. El último proceso es llevado a cabo por los protones del grupo amino de una segunda molécula de sustrato.



**Esquema 11:** reactividad entre el compuesto **23** y el sustrato **A**.

Teniendo en cuenta los resultados de las pruebas cinéticas y de la reactividad de **23**, el mecanismo descrito por Mandal<sup>10</sup> para cinc no es válido para el compuesto **23**. Por ello, se propone un mecanismo alternativo que se ilustra en la figura 29. La reacción se inicia con la coordinación de una molécula de sustrato al centro metálico. La olefina se polariza por la interacción con el átomo de magnesio, quedando los átomos de nitrógeno y carbono del aminoalqueno en la orientación adecuada para que se produzca el ataque nucleófilo del átomo de nitrógeno sobre la olefina. Este proceso se da mientras se forma un enlace C–H entre el átomo de carbono terminal de la olefina y uno de los protones del grupo amino de una segunda molécula de sustrato, formándose, en el estado de transición, un metalaciclo de seis miembros que evoluciona para formar la pirrolidina buscada y regenerando el compuesto metálico catalíticamente activo.



**Figura 29:** mecanismo propuesto cuando se emplea el compuesto **23** como catalizador.

## 5.4 Bibliografía.

- (1) Müller, T. E.; Hultzs, K. C.; Yus, M.; Foubelo, F.; Tada, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795-3892.
- (2) (a) Mukherjee, A.; Nembenna, S.; Sen, T. K.; Sarish, S. P.; Ghorai, P. K.; Ott, H.; Stalke, D.; Mandal, S. K.; Roesky, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3968-3972. (b) Martinez, P. H.; Hultzs, K. C.; Hampel, F. *Chem. Commun.* **2006**, 2221-2223. (c) Arrowsmith, M.; Hill, M. S.; Kociok-Kohn, G. *Organometallics* **2009**, *28*, 1730-1738. (d) O'Shaughnessy, P. N.; Scott, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 1979-1983. (e) Gribkov, D. V.; Hultzs, K. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5542-5546. (f) Hultzs, K. C.; Hampel, F.; Wagner, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 2601-2612. (g) Lauterwasser, F.; Hayes, P. G.; Bräse, S.; Piers, W. E.; Schäfer, L. L. *Organometallics* **2004**, *23*, 2234-2237. (h) Panda, T. K.; Hrib, C. G.; Jones, P. G.; Jenter, J.; Roesky, P. W.; Tamm, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 4270-4279. (i) Allan, L. E. N.; Clarkson, G. J.; Fox, D. J.; Gott, A. L.; Scott, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15308-15320. (j) Benndorf, P.; Jenter, J.; Zielke, L.; Roesky, P. W. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2574-2576. (k) Manna, K.; Kruse, M. L.; Sadow, A. D. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1637-1642. (l) Otero, A.; Lara-Sánchez, A.; Nájera, C.; Fernández-Baeza, J.; Márquez-Segovia, I.; Castro-Osma, J. A.; Martínez, J.; Sánchez-Barba, L. F.; Rodríguez, A. M. *Organometallics* **2012**, *31*, 2244-2255.
- (3) (a) Gagne, M. R.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4108-4109. (b) Gagne, M. R.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275-294. (c) Hong, S.; Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673-686. (d) Stubbert, B. D.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6149-6167. (e) Hong, S.; Kawaoka, A. M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15878-15892. (f) Sarish, S. P.; Schaffner, D.; Sun, Y.; Thiel, W. R. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9672-9674.
- (4) (a) Stubbert, B. D.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4253-4271. (b) Wood, M. C.; Leitch, D. C.; Yeung, C. S.; Kozak, J. A.; Schäfer, L. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 354-358. (c) Zhang, X. M.; Emge, T. J.; Hultzs, K. C. *Organometallics* **2010**, *29*, 5871-5877. (d) Liu, B.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F.; Sarazin, Y. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2784-2802.
- (5) (a) Crimmin, M. R.; Arrowsmith, M.; Barrett, A. G. M.; Casely, I. J.; Hill, M. S.; Procopiou, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9670-9685. (b) Dunne, J. F.; Fulton, D. B.; Ellern, A.; Sadow, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17680-17683.
- (6) (a) Arrowsmith, M.; Crimmin, M. R.; Barrett, A. G. M.; Hill, M. S.; Kociok-Kohn, G.; Procopiou, P. A. *Organometallics* **2011**, *30*, 1493-1506.



- (b) Brinkmann, C.; Barrett, A. G. M.; Hill, M. S.; Procopiou, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2193-2207.
- (7) Neal, S. R.; Ellern, A.; Sadow, A. D. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 228-234.
- (8) Tobisch, S. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14974-14986.
- (9) (a) Zulys, A.; Dochnahl, M.; Hollmann, D.; Lohnwitz, K.; Herrmann, J. S.; Roesky, P. W.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7794-7798. (b) Dochnahl, M.; Lohnwitz, K.; Pissarek, J. W.; Biyikal, M.; Schulz, S. R.; Schon, S.; Meyer, N.; Roesky, P. W.; Blechert, S. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6654-6666.
- (10) (a) Mukherjee, A.; Sen, T. K.; Ghorai, P. K.; Samuel, P. P.; Schulzke, C.; Mandal, S. K. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10530-10545. (b) Mukherjee, A.; Sen, T. K.; Ghorai, P. K.; Mandal, S. K. *Organometallics* **2013**, *32*, 7213-7224.
- (11) Horrillo-Martínez, P.; Hultzs, K. C. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2054-2056.
- (12) Zhang, X. M.; Emge, T. J.; Hultzs, K. C. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, *51*, 394-398.
- (13) Buch, F.; Harder, S. *Z.Naturforsch.(B)* **2008**, *63*, 169-177.
- (14) Wixey, J. S.; Ward, B. D. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7693-7696.
- (15) Wixey, J. S.; Ward, B. D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5449-5451.
- (16) Nixon, T. D.; Ward, B. D. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11790-11792.
- (17) Jung, M. E.; Piizzi, G. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1735-1766.
- (18) Stanlake, L. J. E.; Schäfer, L. L. *Organometallics* **2009**, *28*, 3990-3998.
- (19) (a) Dale, J. A.; Dull, D. L.; Mosher, H. S. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2543-2549. (b) Hoyer, T. R.; Renner, M. K. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2056-2064. (c) Gribkov, D. V.; Hultzs, K. C.; Hampel, F. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4796-4810. (d) Dale, J. A.; Mosher, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512-519.
- (20) (a) Dochnahl, M.; Lohnwitz, K.; Pissarek, J.-W.; Roesky, P. W.; Blechert, S. *Dalton Trans.* **2008**, 2844-2848. (b) Dochnahl, M.; Lohnwitz, K.; Lühl, A.; Pissarek, J.-W.; Biyikal, M.; Roesky, P. W.; Blechert, S. *Organometallics* **2010**, *29*, 2637-2645. (c) Meyer, N.; Lohnwitz, K.; Zulys, A.; Roesky, P. W.; Dochnahl, M.; Blechert, S. *Organometallics* **2006**, *25*, 3730-3734. (d) Duncan, C. T.; Flitsch, S.; Asefa, T. *ChemCatChem* **2009**, *1*, 365-368.
- (21) Biyikal, M.; Lohnwitz, K.; Meyer, N.; Dochnahl, M.; Roesky, P. W.; Blechert, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1070-1081.
- (22) Liu, B.; Roisnel, T.; Carpentier, J. F.; Sarazin, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, *51*, 4943-4946.
- (23) Gribkov, D. V.; Hultzs, K. C.; Hampel, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3748-3759.

(24) (a) Luhl, A.; Nayek, H. P.; Blechert, S.; Roesky, P. W. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8280-8282. (b) Luhl, A.; Hartenstein, L.; Blechert, S.; Roesky, P. W. *Organometallics* **2012**, 31, 7109-7116.

## **Capítulo 6:**

### **Parte experimental.**



## 6.1 Condiciones generales de trabajo

Todos los productos descritos en la memoria han sido preparados en atmósfera inerte de argón, con un contenido de oxígeno y agua inferior a 3 ppm, suministrado por la empresa Air-Liquide. La manipulación de los reactivos y productos se ha llevado a cabo mediante técnicas de Schlenk y línea de alto vacío. Los compuestos sintetizados se han almacenado en una caja de guantes modelo MBraun bajo atmósfera de argón, con un contenido de oxígeno y agua inferior a 1 ppm. Los disolventes empleados se han secado mediante destilación bajo los agentes desecantes adecuados (sodio para tolueno, amalgama sodio-potasio para hexano, hilo de sodio-benzofenona para THF, dietiléter y DME e hidruro de calcio para diclorometano) o mediante un sistema de secado de disolventes modelo MB-SPS. Los disolventes deuterados se han desgasificado mediante ciclos de congelación-descongelación-vacío y se han almacenado bajo tamiz molecular de 4 Å previamente activado.

## 6.2 Técnicas de análisis y estructurales.

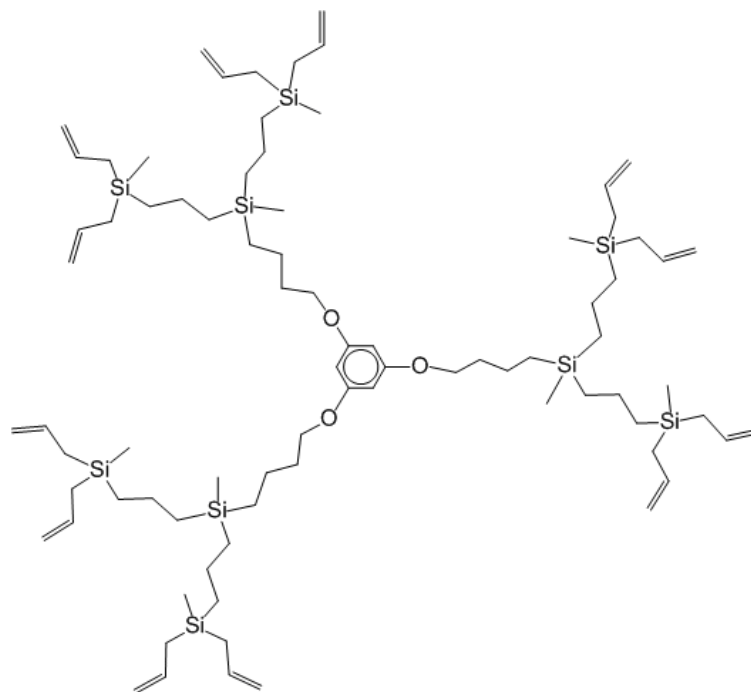
### 6.2.1 Análisis elemental.

Los análisis elementales de C, H y N se han llevado a cabo mediante un analizador modelo Perkin-Elmer 240-C y las muestras se han preparado bajo atmósfera de argón.

### 6.2.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se han llevado a cabo en un espectrómetro modelo Bruker Advance 400 ( $^1\text{H}$  400MHz,  $^{13}\text{C}$  100,6 MHz,  $^{15}\text{N}$  41 MHz,  $^7\text{Li}$  156 MHz,  $^{19}\text{F}$  376,70 MHz y  $^{29}\text{Si}$  79,49 MHz). Los experimentos, salvo otra indicación, se han llevado a cabo a 25 °C. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de protón se dan en ppm con respecto a tetrametilsilano (TMS). Como referencia interna se emplea la señal residual del disolvente (7,15 para benceno, 7,26 para cloroformo, 2,49 para DMSO y 3,58 o 1,72 para THF). Los desplazamientos de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{15}\text{N}$  se han obtenido por correlación protón-heteroátomo, empleando como referencia TMS para  $^{29}\text{Si}$  y amoníaco líquido para  $^{15}\text{N}$ . Las señales de  $^7\text{Li}$  se

referencian con respecto a LiCl en D<sub>2</sub>O (1 mol L<sup>-1</sup>). La correcta asignación de las señales se ha llevado a cabo por experimentos de HSQC <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C (Heteronuclear Single Quantum Correlation spectroscopy), HMBC <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C (Heteronuclear Multiple-Bond Correlation spectroscopy), COSY (correlation spectroscopy) y TOCSY (total correlation spectroscopy). Los espectros de difusión DOSY-<sup>1</sup>H (Diffusion Ordered Spectroscopy) se han llevado a cabo a 25 °C. Los valores de idóneos de  $\delta$  y  $\Delta$  en cada caso se obtienen mediante espectros monodimensionales de difusión (DOSY-1D). Como patrones internos se ha empleado tetrametilsilano (TMS), 1,2,3,4-tetrafenilnaftaleno, el dendrímero tipo carbosilano ilustrado en la figura 1,<sup>1</sup> N-bencilidenanilina (PhC=NPh) o tetrametilsilano.



**Figura 1:** dendrímero tipo carbosilano empleado como patrón en los estudios de DOSY-<sup>1</sup>H.

### 6.2.3 Difracción de rayos X de monocristal.

Los estudios de difracción de rayos X descritos en la memoria se han llevado a cabo en la Universidad de Alcalá por la Dra. Marta E. González Mosquera en un equipo Bruker-Nonius Kappa CCD. La adquisición de datos se ha llevado a cabo a -73 °C y las muestras válidas de monocristal fueron montadas empleando un aceite perfluorado. Las estructuras se han

resuelto usando un paquete WINGX por métodos directos (SHELXS-97) y refinándose por métodos de mínimos cuadrados respecto a  $F^2$  (SHELXL-97). Los datos cristalográficos se resumen en las tablas 1, 2 y 3.

**Tabla 1:** datos cristalográficos de los compuestos  $(1 \cdot \text{THF})_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $(5 \cdot \text{DME})_2$  y  $(3 \cdot \text{DME})_2$ .

Dato	$(1 \cdot \text{THF})_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$(5 \cdot \text{DME})_2$	$(3 \cdot \text{DME})_2$
Fórmula	$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Li}_2\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_8$	$\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{KN}_2\text{O}_5$
Peso molecular	960,55	780,81	466,61
Color/forma	Naranja/prisma	Rojo/bloques	Rojo/prisma
Dimensiones del cristal ( $\text{mm}^3$ )	0.49 x 0.47 x 0.43	0.49 x 0.44 x 0.30	0.41 x 0.38 x 0.36
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
$a/b/c, \text{\AA}$	12,0342(9)/ 16,4822(27)/ 12,6028(16)	14,7293(14)/ 17.082(6)/17,035(4)	13,327(4)/ 12,240(4)/15,872(7)
$\alpha/\beta/\gamma, (^\circ)$	90/111,6689(13)/ 90	90/109,758(17)/ 90	90/101,88(2)/ 90
$V, \text{\AA}^3$	2209,3(8)	4033,9(18)	2305.0(2)
$Z$	2	2	4
$\rho_{\text{calculada}}, \text{g cm}^{-3}$	1,198	1,286	1,223
$\mu, \text{mm}^{-1}/ \text{F}(000)$	0.078/848	0.107/1648	0,244/992
Rango de $\theta, (^\circ)$	3,13-25,00	3,02-27,60	3,11-27,54
n°. de reflexiones recogidas	37203	66295	42990
n°. reflexiones independientes / $R_{\text{int}}$	3870/ 0,0473	9238/ 0,1069	5818/0,1167
$R1/wR2 (I > 2\sigma(I))$	0,0646/0,1971	0,0472/ 0,1063	0,07035 / 0,1562
$R1/wR2$ (todos los datos)	0.0879/ 0.2208	0,0954/0,1454	0,1468/0,1962
GOF (en $F^2$ )	1,061	1,085	1,048
Diferencia entre pico/agujero ( $\text{e \AA}^{-3}$ )	0,318 / -0,282	+0,296/ -0,286	0.564 / -0.442



**Tabla 2:** datos cristalográficos de **7·2THF·2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O**, **8** y **10·2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O**.

Dato	7·2THF·2C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	8	10·2C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
Fórmula	C <sub>40</sub> H <sub>38</sub> MgN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ·2C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> ZnN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> MgO <sub>6</sub>
Peso molecular	807,26	559,91	695,05
Color/forma	Rojo/bloques	Rojo/prisma	Rojo/bloques
Dimensiones del cristal (mm <sup>3</sup> )	0,48 x 0,45 x 0,26	0,283 x 0,213 x 0,152	0,45 x 0,35 x 0,32
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P-1</i>
<i>a/b/c</i> (Å)	10,1711(14)/13,917(3)/15,184(2)	12,714(14)/18,657(5)/11,220(11)	11,304(14)/13,012(2)/13,341(3)
$\alpha/\beta/\gamma$ (°)	90/103,192(11)/ 90	90/108,04(7)/ 90	80,754(18)/70,947(17)/69,691(13)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2092,5(6)	2531(4)	4033,9(18)
<i>Z</i>	2	4	2
$\rho_{\text{calculada}}$ , g cm <sup>-3</sup>	1,281	1,470	1,329
$\mu$ , mm <sup>-1</sup> / F(000)	0,098/860	1.009/1152	0.107/732
Rango de $\theta$ , (°)	3,09- 27,57	3,04- 27,40	3,09-27,50
no. de reflexiones recogidas/indep./R <sub>int</sub>	39411/4799/ 0,0699	57220/5760/ 0,4579	40373/7929/ 0,0973
<i>R1/wR2</i> ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0,0759/0,1989	0,0849/0,1668	0,0815/0,2047
<i>R1/wR2</i> (todos los datos)	0,1213/0,2398	0.1643/0,2142	0,1348/0,2441
GOF (en <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,035	1,126	1,061
Diferencia entre pico/agujero (e Å <sup>-3</sup> )	+0,615/−0,661	0,745/−0,902	+1,107/−0,521

**Tabla 3:** datos cristalográficos de **11·1,5C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O** y **15·3C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**.

Dato	11·1,5C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	15·3C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Fórmula	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> ZnN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ·2C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>96</sub> H <sub>66</sub> Li <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ·3 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Peso molecular	726,10	1780,43
Color/forma	Rojo/bloques	Rojo/prisma
Dimensiones del cristal (mm <sup>3</sup> )	0,46 x 0,26 x 0,25	0,43 x 0,43 x 0,34
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a/b/c</i> (Å)	11,149(4)/13,196(3)/ 13,298(4)	12,5320(8)/ 14,1422(8)/ 15,7838(10)
<i>α/β/γ</i> (°)	79,33(2)/71,68(2)/ 69,453(11)	115,283(4)/91,199(7)/ 111,280(5)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1732(9)	2305,0(2)
<i>Z</i>	2	1
<i>ρ</i> <sub>calculada</sub> , g cm <sup>-3</sup>	1,392	1,283
<i>μ</i> , mm <sup>-1</sup> /F(000)	0,762/756	0,092/930
Rango de <i>θ</i> , (°)	3,10-27,50	3,09-27,50
no. de reflexiones recogidas/indep./ <i>R</i> <sub>int</sub>	33378/7893/0,1067	40583/10405/0,0587
<i>R1/wR2</i> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0553/0,1382	0,0699/0,1801
<i>R1/wR2</i> (todos los datos)	0,0888/0,1675	0,1528/0,2548
GOF (en <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,885	1,070
Diferencia entre pico/agujero (e Å <sup>-3</sup> )	+0,854/−0,784	+ 0,568 /−0,963

#### **6.2.4 Cromatografía de permeación en gel.**

Los experimentos de cromatografía de permeación en gel (GPC) se han realizado en la Planta Piloto de Química Fina de la Universidad de Alcalá con un equipo modelo Varian HPL. Todas las muestras se han analizado en THF a temperatura ambiente y el equipo se ha calibrado con muestras patrón de poliestireno. En todos los casos los valores de peso molecular se corrigen empleando un factor de Mark-Houwink de 0,58.

#### **6.2.5 Espectrometría de masas.**

Los análisis de espectrometría de masas MALDI-TOF se han realizado en el Centro de Apoyo a la Investigación Química de la Universidad de Alcalá empleando un aparato modelo MALDI Agilent LC/MSD TOF. La fuente de ionización es Masstech AP/MALDI. Todos los espectros de masas se obtuvieron en modo positivo. Como matriz se emplea 1,8,9-antracenotriol y ácido trifluoroacético como agente catiónico.

### **6.3 Reactivos químicos de partida.**

Los reactivos empleados en las correspondientes preparaciones han sido adquiridos comercialmente o se han preparado de acuerdo a los métodos descritos en la bibliografía. En la tabla 4 se resume la fuente de cada uno de ellos.

**Tabla 4:** reactivos de partida empleados y su procedencia.

Reactivo	Fuente	Reactivo	Fuente
1-fenilazo-2-naftol	Aldrich	Sodio	Panreac
1-(2'-metoxifenilazo)- 2-naftol	Fluka	Diciclopentadieno	Aldrich
<i>n</i> -butillitio	Aldrich	Cloruro de 2-cloroetil <i>diisopropil</i> amonio	Aldrich
Dibutilmagnesio	Aldrich	Difenilamina	Aldrich
Bis(trimetilsililamida) de litio	Aldrich	Diclorodimetilsilano	Aldrich
Bis(trimetilsililamida) de sodio	Aldrich	Dietilcinc	Aldrich
Bis(trimetilsililamida) de potasio	Aldrich	1,1,1,3,3,3- hexametildisilazano	Aldrich
Hidruro de sodio	Aldrich	1,1,3,3- tetrametildisilazano	ABCR
<i>Rac</i> y L-lactida	Aldrich	Clorobencil magnesio (2M en THF)	Aldrich
N-bencilanilina	Aldrich	Ioduro de calcio	Aldrich
1,2,3,4- tetrafenilnaftaleno	Aldrich	Cloruro de magnesio	Aldrich
Tetrametilsilano	Aldrich	Bromuro de alilo	Aldrich
Difenilacetronitrilo	Aldrich	<i>Diisopropil</i> amina	Aldrich
Ciclohexanocarbonitrilo	Aldrich	Propionitrilo	Aldrich
Hidruro de litio y aluminio	Aldrich	Bromopentafluorobenceno	Aldrich
Dimetilacetronitrilo	Aldrich	Dietiletereato de trifluoruro de boro	Aldrich
Tetrafenilborato de trimetilamonio	Aldrich	Na(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	2
Magnesio (granalla)	Aldrich	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NiPr <sub>2</sub>	3
MgBz <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub>	4	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	5
		CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CR <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	
Ca[N(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (thf)	6	R = Ph ( <b>A</b> ), -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> - ( <b>B</b> ), Me ( <b>C</b> ), Me, -CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ( <b>D</b> )	7
Mg[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub>	8		
Ca[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub>			

## 6.4 Descripción de las preparaciones

### 6.4.1 $[\text{Li}\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_5\text{))}\}]_n$ (**1**) y formación de $(\mathbf{1}\cdot\text{Py})_2$ .

Se disuelven 511 mg (2,1 mmol) de 1-fenilazo-2-naftol en 30 mL de tolueno. A esta disolución se le añade a  $-78^\circ\text{C}$  una disolución de 350 mg (2,1 mmol) de bis(trimetilsilil)amida de litio disuelto en 15 mL de tolueno. La mezcla se deja alcanzar la temperatura ambiente y se agita durante toda una noche. En ese tiempo la disolución roja se torna en una suspensión naranja. El sólido se filtra y se lava con dos fracciones de 10 mL de hexano. El sólido naranja resultante se identifica como el compuesto **1**. Se obtienen 299 mg, con un rendimiento del 57%. Anal. Calc. para  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OLi}$ : C 75,59; H 4,36; N 11,02. Exp.: C 75,52; H 4,46; N 10,81. El compuesto **1** es insoluble en ausencia de disolventes dadores,  $(\mathbf{1}\cdot\text{Py})_2$  se prepara añadiendo varias gotas de  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$  a una suspensión de **1** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Caracterización espectroscópica de  $(\mathbf{1}\cdot\text{Py})_2$ : RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ):  $\delta$  9,27 (d, 1H,  $J = 8,3$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 8,18 (d, 2H,  $J = 8,2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,52 (m, 3H,  $\text{C}_{10}\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,30 (d, 1H,  $J = 9,1$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) 7,23 (t, 1H,  $J = 7,7$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,16 (t, 2H,  $J = 7,5$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 6,97 (t, 1H,  $J = 7,3$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  (100,6 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ):  $\delta$  161,5, 155,5, 137,4, 135,8, 133,3, 129,2, 128,1, 127,4, 126,9, 122,4, 121,6. RMN- $^{15}\text{N}$  (40,5 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ):  $\delta$  410. RMN- $^7\text{Li}$  (156 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ):  $\delta$  3,02.

### 6.4.2 $[\text{Li}_2\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_4\text{))}\}_2(\text{thf})_2]$ ( $\mathbf{1}\cdot\text{THF}$ ) $_2$ .

Se disuelve el compuesto **1** en THF y por difusión lenta de hexano a  $-20^\circ\text{C}$  precipita  $(\mathbf{1}\cdot\text{THF})_2$  como cristales de color rojo. Anal. Calc. para  $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4\text{Li}_2$ : C 73,61; H 5,87; N 8,58. Exp.: C 73,29; H 5,59; N 8,36. RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{THF}-d_8$ ):  $\delta$  8,77 (d, 2H,  $J = 8,4$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,87 (d, 3H,  $J = 7,9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,67 (m, 2H,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,61 (t, 2H,  $J = 8,2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,42 (m, 7H,  $\text{C}_{10}\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,22 (m, 4H,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,00 (d, 2H,  $J = 9,1$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 3,65 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1,82 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  (100,6 MHz, 293 K,  $\text{THF}-d_8$ ):  $\delta$  160,3, 153,6, 135,3, 133,1, 130,4, 126,9, 126,2, 125,6, 125,0, 119,5, 119,0, 65,4 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 23,5 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ).

RMN- $^{15}\text{N}$  (40,5 MHz, 293 K, THF- $d_8$ ):  $\delta$  394. RMN- $^7\text{Li}$  (156 MHz, 293 K, THF- $d_8$ ):  $\delta$  1,35.

#### 6.4.3 $[\text{Na}\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_4\text{)}}\}]_n$ (**2**) y formación de **2·Py**.

Se añaden 30 mL de tolueno a  $-78^\circ\text{C}$  sobre una mezcla de hidruro de sodio (68 mg, 2,84 mmol) y 1-fenilazo-2-naftol (760 mg, 2,84 mmol). La mezcla se deja agitando durante 4 horas, tiempo en el que alcanza la temperatura ambiente. El sólido rojo resultante se filtra y se lava con hexano (2 x 15 mL). Se obtienen 417 mg (54%) de un sólido rojo, que se identifica como el compuesto **2**. Anal. Calc. para  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{ONa}$ : C 71,11; H 4,10; N 10,38. Exp.: C 70,76; H 3,92; N 9,83. **2·Py** se prepara añadiendo varias gotas de  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$  a una suspensión de **2** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Caracterización espectroscópica de **2·Py**: RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ):  $\delta$  9,01 (d, 1H,  $J = 7,7$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,73 (d, 2H,  $J = 7,7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,45 (m, 2H,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,32 (d, 1H,  $J = 9,9$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,18 (t, 2H,  $J = 6,6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,92 (t, 2H,  $J = 6,6$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 6,80 (t, 1H,  $J = 7,8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  (100,6 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ):  $\delta$  164,7, 156,0, 137,0, 135,6, 133,8, 128,9, 127,5, 127,1, 122,5, 122,0, 121,4. RMN- $^{15}\text{N}$  (40,5 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ):  $\delta$  423.

#### 6.4.4 $[\text{K}\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_5\text{)}}\}]_n$ (**3**).

Se disuelven 786 mg (3,17 mmol) de 1-fenilazo-2-naftol en unos 20 mL de tolueno y sobre esta disolución se añade, con agitación y enfriando a  $-78^\circ\text{C}$ , una disolución de 632 mg (3,17 mmol) de bis(trimetilsilil)amida de potasio en 20 mL de tolueno. La disolución se deja alcanzar la temperatura ambiente y se agita durante 12 horas. Tras este tiempo el disolvente se evapora a sequedad y se lava con 4 fracciones de 30 mL de hexano. Se obtienen 730 mg de un sólido marrón, que se identifica como el compuesto **3** y con un rendimiento del 80%. Anal. Calc. para  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OK}$ : C 67,11; H 3,87; N 9,78. Exp.: C 66,94; H 3,87; N 9,22. RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  9,34 (d, 1H,  $J = 8,0$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,75 (m, 3H,  $\text{C}_{10}\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,62 (t, 2H,  $J = 7,4$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,34 (t, 1H,  $J = 7,4$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,02 (t, 2H,  $J = 8,1$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,86 (t, 1H,  $J = 7,9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,32 (d, 1H,  $J = 9,0$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  (100,6 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  164,0, 156,0, 137,3, 134,9, 133,5, 129,7, 128,7, 128,3, 127,6, 127,1, 126,3, 122,3, 122,1, 120,9. RMN- $^{15}\text{N}$  (40,5 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  428.

#### 6.4.5 $[\text{K}_2\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_5))\}\{\kappa^2\text{-dme}\}_4] (\text{3}\cdot\text{DME})_2$ .

Se disuelve el compuesto **3** en la mínima cantidad de DME y la disolución se enfría a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Tras una noche a esa temperatura se obtiene  $(\text{3}\cdot\text{DME})_2$  como cristales de color marrón oscuro. Anal. Calc. para  $\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{K}_2$ : C 61,78; H 6,70; N 6,00. Exp.: C 62,12; H 6,45; N 6,12. RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  9,34 (d, 2H,  $J = 8,4$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ) 7,82 (d, 4H,  $J = 7,8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,75 (d, 2H,  $J = 7,7$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,61 (m, 4H,  $J = 7,2$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,30 (m, 2H,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ) 7,05 (t, 4H,  $J = 7,3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,85 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,47 (d, 2H,  $J = 9,0$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 3,13 (s, 16H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ ), 2,98 (s, 24H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  164,4, 156,2, 137,4, 134,7, 133,5, 129,5, 129,2, 128,2, 127,6, 127,3, 126,2, 122,1, 122,0, 121,1, 71,5 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ ), 58,3 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ ). RMN- $^{15}\text{N}$  (40,5 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  429.

#### 6.4.6 $[\text{Li}\{\kappa^3\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_4(\text{o-OCH}_3))\})]_n (\text{4})$ .

643 mg (2,31 mmol) de 1-(2'-metoxifenilazo)-2-naftol se suspenden en 15 mL de tolueno. Por otra parte, 385 mg (2,31 mmol) de bis(trimetilsilil)amida de litio se disuelven en 15 mL de tolueno. La segunda disolución se añade sobre la suspensión del precursor del ligando a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , se deja alcanzar la temperatura ambiente y se agita durante 20 horas. Tras ese tiempo la suspensión roja se torna a una suspensión anaranjada. El sólido resultante se filtra y se lava con hexano. Se obtienen 523 mg (1,84 mmol) del compuesto **4** con un rendimiento del 79%. Anal. Calc. para  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{Li}$ : C 71,83; H 4,61; N 9,86. Exp.: C 71,67; H 4,13; N 9,41. RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  8,53 (d, 1H,  $J = 7,5$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,85 (d, 1H,  $J = 7,2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ) 7,52 (m, 2H,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,32 (t, 1H,  $J = 6,7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ), 7,22 (m, 1H,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,10 (m, 1H,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,02 (t, 2H,  $J = 6,7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ), 6,73 (d, 1H,  $J = 7,5$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 3,87 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  (100,6 MHz, 293 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  164,3, 153,5, 143,6, 136,9, 133,9, 131,5, 129,6, 127,6, 127,1, 126,4, 124,9, 120,9, 120,7, 120,1, 115,2, 111,4 ( $\text{C}_{10}\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ), 55,1 ( $\text{OCH}_3$ ). RMN- $^7\text{Li}$  (156 MHz, 293 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  -4,05.

#### 6.4.7 $[\text{Na}\{\kappa^3\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_4(\text{o-OCH}_3))}\}]_n$ (**5**).

En un Schlenk que contiene hidruro de sodio (60 mg, 2,50 mmol) y 1-(2'-metoxifenilazo)-2-naftol (703 mg, 2,53 mmol) se añaden 30 mL de tolueno a  $-78^\circ\text{C}$ . La suspensión roja se agita durante toda la noche, tiempo en el que se alcanza la temperatura ambiente. El sólido rojo resultante se filtra y se lava dos veces con 15 mL de hexano. Se obtienen 640 mg (85%) de un sólido rojo, que se identifica como el compuesto **5**. Anal. Calc. para  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$ : C 68,00; H 4,36; N 9,33. Exp.: C 67,98; H 4,12; N 8,80. RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  8,52 (d, 1H,  $J = 7,4$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,83 (d, 1H,  $J = 7,0$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ), 7,47 (m, 2H,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,32 (t, 1H,  $J = 7,1$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ), 7,17 (t, 1H,  $J = 6,3$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,09 (m, 1H,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,04 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ), 6,68 (d, 1H,  $J = 6,6$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 3,49 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  (100,6 MHz, 293 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  165,9, 153,7, 145,3, 138,1, 133,9, 132,1, 131,0, 128,3, 128,0, 127,2, 126,7, 125,2, 121,8, 120,8, 116,3, 112,3 ( $\text{C}_{10}\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ), 56,0 ( $\text{OCH}_3$ ).

#### 6.4.8 $[\text{Na}_2\{\kappa^3\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_4(\text{o-OCH}_3))}\}]_2(\kappa^2\text{-dme})_2$ (**5·DME**) $_2$ .

Se prepara una disolución caliente del compuesto **5** en DME y se deja que alcance la temperatura ambiente lentamente y tras una noche se obtiene (**5·DME**) $_2$  como cristales de color rojo oscuro. Anal. Calc. para  $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_8\text{Na}_2$ : C 64,61; H 5,94; N 7,18. Exp.: C 64,34; H 5,75; N 7,01. RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  9,15 (d, 2H,  $J = 8,4$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 8,11 (d, 2H,  $J = 7,6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ) 7,49 (m, 4H,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,21 (m, 4H,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 6,89 (t, 2H,  $J = 9,6$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 6,80 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ), 6,15 (d, 2H,  $J = 8,0$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ), 3,24 (s, 8H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ ), 3,05 (s, 12H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ ), 2,99 (s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  (100,6 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  163,5, 153,8, 144,8, 138,0, 134,6, 133,5, 128,7, 127,9, 127,7, 127,0, 126,5, 122,3, 121,9, 121,7, 117,3, 111,4 ( $\text{C}_{10}\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ), 71,5 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ ), 58,5 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ ), 55,0 ( $\text{ArOCH}_3$ ).

#### 6.4.9 $[\text{K}\{\kappa^3\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_4(\text{o-OCH}_3))}\}]_n$ (**6**).

Se pesan 747 mg (2,68 mmol) de 1-(2'-metoxifenilazo)-2-naftol y se añaden 20 mL de tolueno. A esta suspensión se añade, enfriando a  $-78^\circ\text{C}$  y con agitación, una disolución de 534 mg (2,68 mmol) de bis(trimetilsilil)amida de potasio en 10 mL de tolueno. La suspensión se



deja alcanzar la temperatura ambiente y se agita durante 12 horas. Tras ese tiempo se deja decantar la suspensión y se filtra, obteniendo un sólido marrón. El filtrado se concentra a la mitad, se añaden unos 10 mL de hexano y se enfría a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante una noche, obteniendo una segunda fracción de compuesto. Se obtienen 580 mg de compuesto **6**, con un rendimiento del 68%. Anal. Calc. para  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{K}$ : C 64,53; H 4,14; N 8,85. Exp.: C 64,91; H 4,51; N 8,26. RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, 293 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  8,58 (d, 1H,  $J = 8,4$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,57 (d, 1H,  $J = 7,6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ), 7,43 (d, 1H,  $J = 8,6$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,37 (d, 1H,  $J = 9,2$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,22 (m, 1H,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,14 (m, 1H,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,05 (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ), 6,97 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ), 6,62 (d, 1H,  $J = 9,2$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 3,86 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  (100,6 MHz, 293 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  166,2, 154,3, 146,4, 137,3, 133,3, 132,7, 131,3, 127,9, 126,7, 126,6, 124,8, 121,3, 121,0, 120,1, 117,2, 112,4 ( $\text{C}_{10}\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ), 55,9 ( $\text{OCH}_3$ ).

#### 6.4.10 $[\text{Mg}\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_5\text{))}_2\}]_n$ (**7**) y formación de **7·2Py**.

Una disolución de  $\text{Mg}n\text{Bu}_2$  (4mL, 1 mol  $\text{L}^{-1}$  en heptano, 4 mmol) en 20 mL de tolueno se añade a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  sobre otra disolución de 1-fenilazo-2-naftol (2 g, 8,1 mmol) en 15 mL de tolueno. La disolución roja se deja agitando durante 12 horas, tiempo en el que alcanza la temperatura ambiente. El sólido rojo que se forma se filtra y se lava con hexano (2 x 15 mL). Se obtienen 1,66 g (80%) de un sólido rojo que se identifica como el compuesto **7**. Anal. Calc. para  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{Mg}$ : C 74,10; H 4,24; N 10,79. Exp.: C 73,96; H 4,07; N 10,58. El compuesto **7·2Py** se obtiene añadiendo unas gotas de  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$  a una suspensión de **7** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Caracterización espectroscópica de **7·2Py**: RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ):  $\delta$  8,88 (d, 2H,  $J = 8,4$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,89 (d, 4H,  $J = 8,1$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,56 (d, 2H,  $J = 9,2$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,47 (d, 2H,  $J = 7,9$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,32 (t, 2H,  $J = 7,1$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,14 (m, 2H,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 7,09 (t, 4H,  $J = 7,7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,00 (d, 2H,  $J = 7,7$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ), 6,91 (t, 2H,  $J = 7,6$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  (100,6 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ):  $\delta$  162,2, 156,1, 137,1, 136,8, 132,8, 129,5, 127,3, 126,8, 125,3, 123,1, 121,9. RMN- $^{15}\text{N}$  (40,5 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ):  $\delta$  380.

#### 6.4.11 $[\text{Mg}\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_5\text{))}_2(\text{thf})_2\}]$ (**7·2THF**).

El compuesto **7** se disuelve en la mínima cantidad de THF y se guarda a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tras una noche se obtiene el compuesto **7·2THF** como cristales de

color rojo. Anal. Calc. para  $C_{40}H_{38}N_4O_4Mg$ : C 72,49; H 5,73; N 8,45. Exp.: C 72,14; H 5,61; N 8,28. RMN- $^1H$  (400 MHz, 293 K, THF- $d_8$ ):  $\delta$  8,42 (d, 2H,  $J = 8,3$ ,  $C_{10}H_6$ ), 7,90 (d, 4H,  $J = 9,5$ ,  $C_6H_5$ ), 7,51 (d, 2H,  $J = 8,1$ ,  $C_{10}H_6$ ), 7,44 (d, 2H,  $J = 9,5$ ,  $C_6H_5$ ), 7,24 (m, 6H,  $C_{10}H_6 + C_6H_5$ ), 7,08 (m, 4H,  $C_{10}H_6$ ), 6,71 (d, 2H,  $J = 8,1$ ,  $C_{10}H_6$ ), 3,51 (m, 8H,  $OCH_2CH_2$ ), 1,64 (m, 8H,  $OCH_2CH_2$ ). RMN- $^{13}C$  (100,6 MHz, 293 K, THF- $d_8$ ):  $\delta$  161,5, 156,1, 136,5, 136,2, 132,3, 127,8, 127,6, 127,3, 126,6, 126,6, 122,8, 121,5, 121,2 ( $C_{10}H_6 + C_6H_5$ ), 67,3 ( $OCH_2CH_2$ ), 25,4 ( $OCH_2CH_2$ ). RMN- $^{15}N$  (40,5 MHz, 293 K, THF- $d_8$ ):  $\delta$  377.

#### 6.4.12 $[Zn\{\kappa^2-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_5))\}_2]$ (**8**).

Una disolución de dietilcinc (2,2 mL, 1 mol L $^{-1}$  en hexano, 2,2 mmol) en 15 mL de tolueno se añade a  $-78$  °C sobre otra disolución de 1-fenilazo-2-naftol (982 mg, 3,95 mmol) en 15 mL de tolueno. Se deja alcanzar la temperatura ambiente y se agita durante toda la noche. La disolución roja oscura se concentra a sequedad y el sólido obtenido se lava con hexano (2 x 15 mL). Se obtienen 361 mg del compuesto **8** (33%). Anal. Calc. Para  $C_{32}H_{22}N_4O_2Zn$ : C 68,64; H 3,96; N 10,10. Exp.: C 68,19; H 3,94; N 9,88. RMN- $^1H$  (400 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  8,80 (d, 2H,  $J = 7,8$ ,  $C_{10}H_6$ ), 7,73 (d, 4H,  $J = 7,1$ ,  $C_6H_5$ ), 7,42 (t, 2H,  $J = 7,0$ ,  $C_6H_5$ ), 7,34 (m, 4H,  $C_{10}H_6$ ), 7,18 (m, 2H,  $C_6H_5$ ), 7,01 (d, 2H,  $J = 8,8$ ,  $C_6H_5$ ), 6,82 (t, 4H,  $J = 7,2$ ,  $C_{10}H_6$ ), 6,73 (m, 2H,  $C_{10}H_6$ ). RMN- $^{13}C$  (100,6 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  165,8, 153,9, 138,7, 136,3, 131,5, 128,9, 128,3, 128,2, 127,4, 123,8, 122,5, 122,2. RMN- $^{15}N$  (40,5 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  360.

#### 6.4.13 $[Ca\{\kappa^2-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_5))\}_2]_n$ (**9**).

Una disolución de  $[K\{\kappa^2-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_4))\}]$  (**3**) (307 mg, 1,07 mmol) en 10 mL de THF se añade sobre una suspensión de  $CaI_2$  (164 mg, 0,55 mmol) en 20 mL de THF enfriada a  $-78$  °C. La suspensión roja se agita durante 12 horas, tiempo en el que alcanza la temperatura ambiente. Tras ese tiempo se filtra y el filtrado de color rojo oscuro se concentra a sequedad y el residuo resultante se lava con hexano (2 x 20 mL). Se obtienen 110 mg de un sólido rojo (37%) que se identifica como el compuesto **9**. Anal. Calc. Para  $C_{32}H_{22}N_4O_2Ca$ : C 71,89; H 4,15; N 10,48. Exp.: C 71,72; H 4,02; N 9,95. RMN- $^1H$  (400 MHz, 293 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$

8,55 (d, 2H,  $J = 7,9$ ,  $C_{10}H_6$ ), 7,78 (d, 4H,  $J = 7,4$ ,  $C_6H_5$ ), 7,57 (d, 4H,  $J = 8,0$ ,  $C_{10}H_6$ ), 7,33 (m, 6H,  $C_6H_5 + C_{10}H_6$ ), 7,18 (m, 2H,  $C_6H_5$ ), 7,11 (m, 2H,  $C_6H_5$ ), 6,74 (t, 2H,  $J = 9,1$ ,  $C_{10}H_6$ ). RMN- $^{13}C$  (100,6 MHz, 293 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  163,26, 155,79, 136,16, 135,43, 131,87, 128,9, 128,6, 128,3, 127,4, 127,0, 125,9, 122,0, 121,3.

#### 6.4.14 $[Mg\{\kappa^3-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_4)(o-OCH_3))\}_2]$ (**10**).

Una disolución de  $Mg^{n}Bu_2$  (2 mL, 1 mol  $L^{-1}$  en heptano, 2 mmol) en 15 mL de tolueno se añade sobre una suspensión de 1-(2'-metoxifenilazo)-2-naftol (1,07 g, 3,84 mmol) en 15 mL de tolueno enfriada a  $-78^\circ C$ . La suspensión roja se deja agitando durante 12 horas, tiempo en el que alcanza la temperatura ambiente. El sólido rojo que se forma se filtra y se lava con hexano (2 x 15 mL). Se obtienen 821 mg (74%) de un sólido rojo que se identifica como el compuesto **10**. Anal. Calc. para  $C_{34}H_{26}N_4O_4Mg$ : C 70,53; H 4,54; N 9,67. Exp.: C 70,04; H 4,58; N 9,18. RMN- $^1H$  (400 MHz, 293 K,  $C_6D_6/C_5D_5N$ ):  $\delta$  9,06 (d, 2H,  $J = 8,5$ ,  $C_{10}H_6$ ), 8,38 (d, 2H,  $J = 8,2$ ,  $C_6H_4OMe$ ), 7,48 (t, 2H,  $J = 7,7$ ,  $C_{10}H_6$ ), 7,36 (d, 2H,  $J = 8,5$ ,  $C_{10}H_6$ ), 7,24 (d, 2H,  $J = 8,1$ ,  $C_{10}H_6$ ), 6,96 (t, 4H,  $J = 8,2$ ,  $C_6H_4OMe$ ), 6,80 (m, 4H,  $C_6H_4OMe + C_{10}H_6$ ), 6,27 (d, 2H,  $J = 8,1$ ,  $C_{10}H_6$ ), 3,04 (s, 6H,  $OCH_3$ ). RMN- $^{13}C$  (100,6 MHz, 293 K,  $C_6D_6/C_5D_5N$ ):  $\delta$  166,5, 150,8, 142,5, 138,8, 136,9, 133,3, 129,2, 128,5, 128,3, 127,3, 125,4, 123,5, 123,0, 121,1, 111,4 ( $C_{10}H_6 + C_6H_4OCH_3$ ), 55,4 ( $OCH_3$ ).

#### 6.4.15 $[Zn\{\kappa^3-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_4)(o-OCH_3))\}_2]$ (**11**).

Una disolución de dietilcinc (1,2 mL, 1 mol  $L^{-1}$  hexano, 1,2 mmol) en 15 mL de tolueno se añade sobre una suspensión de 1-(2'-metoxifenilazo)-2-naftol (646 mg, 2,32 mmol) en 10 mL de tolueno a  $-78^\circ C$ . La suspensión agita durante 16 horas, dejando que alcance la temperatura ambiente. Tras ese tiempo el sólido rojo se filtra y se lava con 15 mL de hexano, obteniéndose 326 mg (44%) de un sólido rojo, que se identifica como **11**. Anal. Calc. Para  $C_{34}H_{26}N_4O_4Zn$ : C 65,86; H 4,23; N 9,04. Exp.: C 65,60; H 4,19; N 9,18. RMN- $^1H$  (400 MHz, 293 K,  $C_6D_6/C_5D_5N$ ):  $\delta$  8,90 (d, 2H,  $J = 8,3$ ,  $C_{10}H_6$ ), 8,26 (m, 2H,  $C_6H_4OMe$ ), 7,43 (m, 2H,  $C_{10}H_6$ ), 7,34 (m, 2H,  $C_6H_4OMe$ ), 7,24 (m, 2H,  $C_{10}H_6$ ), 7,16 (t, 2H,  $J = 7,9$ ,  $C_{10}H_6$ ), 6,90 (m, 4H,  $C_6H_4OMe$ ), 6,85 (d, 2H,  $J = 8,0$ ,  $C_{10}H_6$ ), 6,36 (d, 2H,  $J = 9,3$ ,  $C_{10}H_6$ ), 3,04 (s, 6H,  $OCH_3$ ). RMN- $^{13}C$  (100,6 MHz, 293 K,  $C_6D_6/C_5D_5N$ ):  $\delta$  168,6,

150,8, 141,6, 139,0, 136,7, 131,5, 128,4, 123,8, 122,1, 118,3, 111,8 ( $C_{10}H_6$  +  $C_6H_4OCH_3$ ), 55,0 ( $OCH_3$ ).

#### 6.4.16 $[Ca\{\kappa^3-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_4(o-OCH_3)))\}_2]$ (12).

Una disolución de  $K\{(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_4(o-OCH_3)))\}$  (**6**) (600 mg, 1,89 mmol) en 20 mL de THF se añade sobre una suspensión de  $CaI_2$  (278 mg, 0,95 mmol) en 30 mL de THF a  $-78^\circ C$ . La suspensión roja se agita durante toda la noche, tiempo en el que alcanza la temperatura ambiente. Tras ese tiempo se filtra y el filtrado rojo se concentra a sequedad. El residuo se lava con hexano (2 x 20 mL), obteniéndose 433 mg (77%) del compuesto **12** como un sólido marrón-rojo. Anal. Calc. para  $C_{34}H_{26}N_4O_4Ca$ : C 68,67; H 4,41; N 9,42. Exp.: C 68,24; H 4,28; N 9,17. RMN- $^1H$  (400 MHz, 293 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  8,26 (d, 2H,  $J = 7,7$ ,  $C_{10}H_6$ ), 7,53 (m, 5H,  $C_{10}H_6$ ), 7,46-7,16 (m, 7H,  $C_6H_4OMe$  +  $C_{10}H_6$ ), 6,90 (m, 4H,  $C_6H_4OMe$ ), 6,36 (d, 2H,  $J = 7,9$ ,  $C_{10}H_6$ ), 3,04 (s, 6H,  $OCH_3$ ). RMN- $^{13}C$  (100,6 MHz, 293 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  162,6, 153,5, 144,9, 137,8, 136,9, 132,4, 129,0, 128,1, 127,6, 126,9, 125,8, 125,7, 121,6, 121,0, 117,7, 111,9 ( $C_{10}H_6$  +  $C_6H_4OCH_3$ ), 56,5 ( $OCH_3$ ).

#### 6.4.17 Formación de $[Mg\{\kappa^3-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_5)(o-OCH_3)))\}(N(SiMe_3)_2)]$ (13).

En un tubo de RMN provisto de una válvula tipo Young se pesan 10 mg (0,036 mmol) de 1-(2'-metoxifenilazo)-2-naftol y 18 mg (0,036 mmol) de bis(trimetilsilil)amida de magnesio. Se añade  $C_6D_6$  y unas gotas de  $C_5D_5N$ , se agita y a los pocos minutos la suspensión roja se transforma en una disolución roja oscura. A los 15 minutos se registra el espectro y se identifica como el compuesto **13** junto con el compuesto **10**. Caracterización espectroscópica de **13**: RMN- $^1H$  (400 MHz, 293 K,  $C_6D_6/C_5D_5N$ ):  $\delta$  8,89 (d, 1H,  $J = 7,9$ ,  $C_{10}H_6$ ), 8,11 (d, 1H,  $J = 9,2$ ,  $C_6H_5$ ), 7,40 (m, 3H,  $C_{10}H_6$  +  $C_6H_5$ ), 7,22 (d, 1H,  $J = 7,9$ ,  $C_{10}H_6$ ), 6,91 (t, 1H,  $J = 7,7$ ,  $C_{10}H_6$ ), 6,83 (t, 1H,  $J = 9,2$ ,  $C_6H_5$ ), 6,62 (d, 2H,  $J = 7,9$ ,  $C_{10}H_6$ ), 4,11 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 0,35 (s, 18H,  $Si(CH_3)_3$ ).

#### 6.4.18 Formación de $[\text{Mg}\{(2\text{-O}(\text{C}_{10}\text{H}_6)\text{N}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{o-OCH}_3))\}\text{Cl}]$ (**14**).

Sobre una disolución de 0,6 mL (1,8 mmol) de una disolución 3 mol L<sup>-1</sup> de cloruro de metilmagnesio en THF en 30 mL de THF a -78 °C se añade una suspensión de 407 mg de 1-(2'-metoxifenilazo)-2-naftol en 20 mL de THF. La adición se hace gota a gota. La mezcla se deja alcanzar la temperatura ambiente y se agita durante 12 horas. Tras ese tiempo se evapora el disolvente a sequedad y se comprueba que hay una mezcla al 50% del compuesto **14** junto con el compuesto **10**. Caracterización espectroscópica de **14**: RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, 293 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N): δ 9,05 (d, 1H, *J* = 8,1, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>), 8,36 (d, 1H, *J* = 9,3, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,43 (t, 1H, *J* = 7,9, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>), 7,35 (t, 1H, *J* = 7,7, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>), 7,27 (t, 1H, *J* = 7,9, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>), 7,04 (d, 1H, *J* = 9,3, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,85 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>), 6,47 (d, 1H, *J* = 8,1, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>), 4,10 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>).

#### 6.4.19 $[\text{Li}_2\text{Mg}_2\{\kappa^2\text{-(2-O}(\text{C}_{10}\text{H}_6)\text{N}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5))\}_6]$ (**15**).

Sobre una disolución del compuesto de magnesio **7** (915 mg, 1,76 mmol) en 15 mL de THF a -78 °C se añade otra disolución de bis(trimetilsilil)amida de litio (200 mg, 1,19 mmol) en 5 mL de THF. La disolución roja resultante se agita durante 12 horas, tiempo en el que alcanza la temperatura ambiente. Tras ese tiempo se concentra a sequedad y el aceite rojo resultante se cristaliza en tolueno a -20 °C, precipitando un sólido naranja que se filtra y se seca a vacío. Se obtiene 299 mg (33%) de un sólido naranja, que se identifica como el compuesto **15**. Anal. Calc. para C<sub>96</sub>H<sub>66</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Li<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>: C 74,58; H 4,27; N 10,87. Exp.: C 74,19; H 4,03; N 10,44. RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, 293 K, CDCl<sub>3</sub>): δ 9,06 (d, 2H, *J* = 8,5), 8,05 (d, 4H, *J* = 10,2), 7,75 (m, 10H), 7,57 (d, 4H, *J* = 6,6), 7,49 (t, 2H, *J* = 8,5), 7,44 (d, 4H, *J* = 7,1), 7,38 (m, 4H), 7,21 (m, 14H), 6,97 (d, 2H, *J* = 6,7), 6,81 (t, 4H, *J* = 7,2), 6,47 (m, 8H), 6,32 (m, 4H), 5,93 (d, 4H, *J* = 9,0). RMN-<sup>13</sup>C (100,6 MHz, 293 K, CDCl<sub>3</sub>): δ 165,8, 157,3, 156,4, 155,2, 137,1, 136,6, 136,0, 134,8, 132,3, 130,2, 129,6, 129,2, 129,0, 129,0, 128,9, 128,6, 128,2, 128,0, 127,3, 126,8, 126,7, 126,4, 125,7, 125,3, 124,4, 123,7, 123,6, 122,9, 122,4, 122,1, 121,0, 118,6. RMN-<sup>7</sup>Li (156 MHz, 293 K, CDCl<sub>3</sub>): δ 2,11. RMN-<sup>7</sup>Li (156 MHz, 293 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 2,58.

**6.4.20 [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NiPr<sub>2</sub>)(SiMe<sub>2</sub>NPh<sub>2</sub>)] (16).**

Sobre una disolución de C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NiPr<sub>2</sub>) (3,59 g, 18,6 mmol) en hexano (70 mL) a -78 °C se añade una disolución de *LinBu* (12 mL, 1,6 mol L<sup>-1</sup>, 19,2 mmol) en hexano. La disolución incolora se deja agitando durante toda la noche, tiempo en el que aparece un precipitado blanco. Se filtra y se lava con hexano (2 x 40 mL) y el sólido resultante se disuelve en 75 mL de THF y se añade una disolución de SiMe<sub>2</sub>Cl(NPh<sub>2</sub>) (4,87 g, 18,6 mmol, preparado por reacción de LiNPh<sub>2</sub> con exceso de SiMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en hexano) en 25 mL de THF a -78 °C. La disolución incolora se deja agitando toda la noche, tiempo en el que alcanza la temperatura ambiente. La mezcla resultante se lleva a sequedad y el sólido obtenido se extrae con hexano (3 x 30 mL). Tras eliminar el disolvente a vacío se obtiene 6,77 g (87%) de un aceite amarillo, que se identifica como una mezcla de isómeros del compuesto **16**. Anal. Calc. para C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>Si: C 77,45; H 9,15; N 6,69. Exp.: C 76,75; H 9,58; N 6,76. RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, 293 K, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,34-7,25 (m, 4H, N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 7,09-6,90 (m, 6H, N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)), 6,54, 6,49, 6,46, 6,31, 6,21, 6,16, 6,09, 4,64, 4,29, 3,81 (m, 3H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 3,07-2,95 (m, 2H, NCHMe<sub>2</sub>), 2,53 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NiPr<sub>2</sub>), 1,04 (m, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,28, 0,25, 0,19, 0,09, 0,05, 0,04 (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). RMN-<sup>13</sup>C (100,6 MHz, 293 K, CDCl<sub>3</sub>): δ 154,6, 148,5, 148,4, 146,5, 146,4, 146,3, 145,1, 144,2, 143,2 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 133,6, 133,5, 133,4, 131,9, 129,3, 129,2, 129,1, 127,4, 125,0, 124,9, 124,8, 124,4, 124,4 (N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 123,0, 122,9, 122,6, 122,5, 122,0, 121,9, 117,8 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 51,1, 49,0, 48,9 (NCHMe<sub>2</sub>), 47,2, 46,2, 46,0, 45,4, 45,3, 44,8 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NiPr<sub>2</sub>), 33,3, 32,8, 32,1, 27,1, 26,4, 23,7, 20,8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,1, 0,3, 0,2, -1,4 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). RMN-<sup>15</sup>N (40,5 MHz, 293 K, CDCl<sub>3</sub>): δ 86,2 (N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 57,2 (NCHMe<sub>2</sub>). RMN-<sup>29</sup>Si (79,5 MHz, 293 K, CDCl<sub>3</sub>): δ -12,3, -7,42, -1,87, 2,1.

**6.4.21 [Li{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1,3-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NiPr<sub>2</sub>)(SiMe<sub>2</sub>NPh<sub>2</sub>)}] (17).**

Sobre una disolución de C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NiPr<sub>2</sub>)(SiMe<sub>2</sub>NPh<sub>2</sub>) (1,49 g, 3,56 mmol) en 50 mL de THF a -78 °C se añade una disolución de *LinBu* (2,4 mL, 1,6 mol L<sup>-1</sup>, 3,84 mmol) en hexano. La disolución amarilla se deja agitando durante toda la noche, tiempo en el que alcanza la temperatura ambiente. La disolución marrón claro resultante se lleva a sequedad y el aceite marrón se lava con dos fracciones de 25 mL de hexano, quedando un

sólido de color blanco, que se identifica como el compuesto **17**. Se obtienen 0,64 g (42%). Anal. Calc. para  $C_{27}H_{37}N_2SiLi$ : C 76,37; H 8,78; N 6,60. Exp.: C 75,81; H 8,49; N 6,25. RMN- $^1H$  (400 MHz, 293 K,  $C_6D_6/C_5D_5N$ ):  $\delta$  7,13, (m, 4H,  $N(C_6H_5)$ ), 7,01 (t, 4H,  $J = 8,4$ ,  $N(C_6H_5)$ ), 6,78 (t, 2H,  $J = 7,1$ ,  $N(C_6H_5)$ ), 6,68 (s, 1H,  $C_5H_3$ ), 6,56 (s, 1H,  $C_5H_3$ ), 6,46 (s, 1H,  $C_5H_3$ ), 3,02-2,90 (m, 4H,  $C_5H_3CH_2CH_2N(CHMe_2)_2$ ), 2,77 (t, 2H,  $J = 8,6$ ,  $C_5H_3CH_2CH_2N$ ), 0,94 (d, 12H,  $J = 6,4$ ,  $N(CH(CH_3)_2)_2$ ), 0,49 (s, 6H,  $Si(CH_3)_2$ ). RMN- $^{13}C$  (100,6 MHz, 293 K,  $C_6D_6/C_5D_5N$ ):  $\delta$  149,2, 128,9, 127,4, 122,3, 121,1 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 117,9, 113,4, 111,9, 107,7, 107,4 ( $C_5H_3$ ), 48,4 ( $NCHMe_2$ ), 48,3 ( $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 32,4 ( $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 20,9 ( $CH(CH_3)_2$ ), 1,9 ( $Si(CH_3)_2$ ). RMN- $^{15}N$  (40,5 MHz, 293 K,  $C_6D_6/C_5D_5N$ ):  $\delta$  92,4 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 56,3 ( $NCHMe_2$ ). RMN- $^{29}Si$  (79,5 MHz, 293 K,  $C_6D_6/C_5D_5N$ ):  $\delta$  -6,4. RMN- $^7Li$  (156 MHz, 293 K,  $C_6D_6/C_5D_5N$ ):  $\delta$  -5,93.

#### 6.4.22 $[Na\{\eta^5-C_5H_3-1,3-(CH_2CH_2NiPr_2)(SiMe_2NPh_2)\}]$ (**18**).

Una disolución de  $C_5H_4(CH_2CH_2NiPr_2)(SiMe_2NPh_2)$  (300 mg, 0,72 mmol) en 20 mL de tolueno se añade sobre una suspensión de NaH (18 mg, 0,75 mmol) en 10 mL de tolueno a  $-78^\circ C$ . La disolución amarilla se deja agitando durante dos horas a esa temperatura. Después se calienta a reflujo durante toda la noche. Tras ese tiempo la disolución amarilla se lleva a sequedad y el aceite marrón se lava con dos fracciones de 15 mL de hexano, quedando un sólido de color blanco, que se identifica como el compuesto **18**. Se obtienen 190 mg (56%). Anal. Calc. para  $C_{27}H_{37}N_2SiNa$ : C 73,59; H 8,46; N 6,36. Exp.: C 73,41; H 8,29; N 6,12. RMN- $^1H$  (400 MHz, 293 K,  $C_6D_6/C_5D_5N$ ):  $\delta$  7,18-7,14 (m, 2H,  $N(C_6H_5)$ ), 6,98-6,90 (m, 8H,  $N(C_6H_5)_2$ ), 5,97 (s, 1H,  $C_5H_3$ ), 5,91 (s, 1H,  $C_5H_3$ ), 5,68 (s, 1H,  $C_5H_3$ ), 3,09 (m, 2H,  $C_5H_3CH_2CH_2N(CHMe_2)_2$ ), 2,71 (m, 2H,  $C_5H_3CH_2CH_2N$ ), 2,61 (m, 2H,  $C_5H_3CH_2CH_2N$ ), 1,10 (d, 12H,  $J = 6,8$ ,  $N(CH(CH_3)_2)_2$ ), 0,42 (s, 6H,  $Si(CH_3)_2$ ). RMN- $^{13}C$  (100,6 MHz, 293K,  $C_6D_6/C_5D_5N$ ):  $\delta$  149,2, 129,4, 129,3, 129,2, 125,1, 125,0, 124,8, 123,8, 122,7 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 122,7 ( $C_5H_3$ ), 122,0, 121,9, 118,1 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 112,3, 111,3, 108,3, 106,9 ( $C_5H_3$ ), 48,7 ( $NCHMe_2$ ), 48,4 ( $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 32,0 ( $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 21,2 ( $CH(CH_3)_2$ ), 1,9 ( $Si(CH_3)_2$ ). RMN- $^{15}N$  (40,5 MHz, 293 K,  $C_6D_6/C_5D_5N$ ):  $\delta$  92,5 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 54,8 ( $NCHMe_2$ ). RMN- $^{29}Si$  (79,5 MHz, 293 K,  $C_6D_6/C_5D_5N$ ):  $\delta$  -8,7.

### 6.4.23 [K{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1,3-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NiPr<sub>2</sub>)(SiMe<sub>2</sub>NPh<sub>2</sub>)}}] (19).

Sobre una suspensión de KBz (608 mg, 4,67 mmol) en 25 mL de dietiléter a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  se añade una disolución de C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NiPr<sub>2</sub>)(SiMe<sub>2</sub>NPh<sub>2</sub>) (1,93 mg, 4,61 mmol) en 25 mL de dietiléter. La suspensión roja se agita durante 12 horas, dejando que alcance la temperatura ambiente. Tras ese tiempo la disolución verde se lleva a sequedad, quedando un aceite verde. Tras lavar el aceite con 5 mL de hexano se obtiene un sólido blanco, que se filtra, obteniendo 2,1 g (99%) del compuesto **19**. Anal. Calc. para C<sub>27</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>SiK: C 70,99; H 8,16; N 6,13. Exp.: C 70,46; H 7,87; N 5,95. RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, 293 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N):  $\delta$  7,11 (d, 4H,  $J = 7,4$ , N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)), 7,04 (m, 4H, N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)), 6,90 (m, 2H, N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)), 6,10 (s, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 5,94 (s, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 5,87 (s, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 3,20-2,12 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2,77-2,71 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1,15 (d, 12H,  $J = 6,7$ , N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 0,47 (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). RMN-<sup>13</sup>C (100,6 MHz, 293K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N):  $\delta$  149,6, 129,9, 129,2, 129,1, 127,6, 127,6, 128,9, 124,5, 123,4, 123,1, 121,8 (N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 117,9, 114,4, 113,0, 109,1, 108,1 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 48,3 (NCHMe<sub>2</sub>), 48,2 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NiPr<sub>2</sub>), 31,8 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NiPr<sub>2</sub>), 21,0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,2 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). RMN-<sup>15</sup>N (40,5 MHz, 293 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N):  $\delta$  92,5 (N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 53,7 (NCHMe<sub>2</sub>). RMN-<sup>29</sup>Si (79,5 MHz, 293 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N):  $\delta$  -8,5.

### 6.4.24 [Mg{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1,3-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NiPr<sub>2</sub>)(SiMe<sub>2</sub>NPh<sub>2</sub>)}}Bz(thf)] (20).

Sobre una disolución de C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NiPr<sub>2</sub>)(SiMe<sub>2</sub>NPh<sub>2</sub>) (263 mg, 0,63 mmol) en 10 mL de tolueno a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  se añade una disolución de MgBz<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> (220 mg, 0,63 mmol) en 10 mL de tolueno. Tras agitar la disolución resultante durante una hora la mezcla se calienta a  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 12 horas. Tras ese tiempo la disolución pasa de un color marrón claro a un color amarillo pálido. La disolución se lleva a sequedad, quedando un aceite amarillo. Se añade hexano y se guarda a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante una noche, precipitando como un aceite incoloro que se identifica como el compuesto **20**. Se obtienen 82 mg (24%). Anal. Calc. para C<sub>38</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>OSiMg: C 75,41; H 8,66; N 4,63. Exp.: C 75,12; H 8,45; N 4,34. RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, 293 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  7,25-7,01 (m, 10H, N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 6,92 (d, 2H,  $J = 7,58$ , o-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,86 (t, 2H,  $J = 7,12$ , m-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,81 (t, 1H,  $J = 7,12$ , p-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,75 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 6,17 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 5,94 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 2,42-2,36 (m, 4H,



$C_5H_3CH_2CH_2N + N(CHMe_2)_2$ , 1,95 (m, 2H,  $C_5H_3CH_2CH_2N$ ), 1,43 (d, 1H,  $J = 9,76$ ,  $CH_2C_6H_5$ ), 1,26 (d, 1H,  $J = 9,76$ ,  $CH_2C_6H_5$ ), 0,63 (s, 3H,  $Si(CH_3)_2$ ), 0,58 (s, 3H,  $Si(CH_3)_2$ ), 0,50 (m, 12H,  $N(CH(CH_3)_2)_2$ ). RMN- $^{13}C$  (100,6 MHz, 293K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  153,4, 149,5, 130,1, 129,6, 129,3, 129,2 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 129,1 ( $CH_2C_6H_5$ ), 127,9 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 127,6 ( $CH_2C_6H_5$ ), 125,2 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 124,8 ( $CH_2C_6H_5$ ), 124,5, 124,1 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 122,0 ( $CH_2C_6H_5$ ), 119,2 ( $C_5H_3$ ), 118,8, 118,3 ( $CH_2C_6H_5$ ), 117,5, 116,9, 110,3, 105,4 ( $C_5H_3$ ), 50,4 ( $NCHMe_2$ ), 44,6 ( $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 26,7 ( $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 20,0, 19,4 ( $CH(CH_3)_2$ ), 2,0 ( $Si(CH_3)_2$ ), 1,2 ( $CH_2C_6H_5$ ), 1,1 ( $Si(CH_3)_2$ ). RMN- $^{15}N$  (40,5 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  87,9 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 56,1 ( $N(CHMe_2)_2$ ). RMN- $^{29}Si$  (79,5 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  -7,3 ( $Si(CH_3)_2$ ).

#### 6.4.25 $[Mg\{\eta^5-C_5H_3-1,3-(CH_2CH_2NiPr_2)(SiMe_2NPh_2)\}\{N(SiMe_3)_2\}(thf)]$ (21).

Sobre una disolución de  $C_5H_4(CH_2CH_2NiPr_2)(SiMe_2NPh_2)$  (0,93 g, 2,15 mmol) en 30 mL de tolueno a 0 °C se añade una disolución de  $Mg[N(SiMe_3)_2]_2(thf)_2$  (1,1 g, 2,24 mmol) en 20 mL de tolueno. Tras agitar la disolución resultante durante una hora, la mezcla se calienta a 125 °C durante una noche. Tras ese tiempo la disolución se lleva a sequedad, quedando un aceite amarillo, que se identifica como el compuesto **21**. Se obtienen 1,11 g (77%). Anal. Calc. para  $C_{37}H_{63}N_3Si_3OMg$ : C 65,84; H 9,41; N 6,23. Exp.: C 65,45; H 8,98; N 6,17. RMN- $^1H$  (400 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7,57 (t, 4H,  $J = 7,25$ ,  $N(C_6H_5)_2$ ), 7,00 (d, 4H,  $J = 7,25$ ,  $N(C_6H_5)_2$ ), 6,86 (t, 2H,  $N(C_6H_5)_2$ ), 6,56 (m, 1H,  $C_5H_3$ ), 6,43 (m, 1H,  $C_5H_3$ ), 6,30 (m, 1H,  $C_5H_3$ ), 3,38 (m, 4H,  $OCH_2CH_2$ ), 3,03 (m, 2H,  $C_5H_3CH_2CH_2N(CHMe_2)_2$ ), 2,85 (m, 2H,  $C_5H_3CH_2CH_2N$ ), 2,68 (m, 2H,  $C_5H_3CH_2CH_2N$ ), 1,02 (m, 16H,  $OCH_2CH_2 + N(CH(CH_3)_2)_2$ ), 0,59 (s, 3H,  $Si(CH_3)_2$ ), 0,53 (s, 3H,  $Si(CH_3)_2$ ), 0,21 (s, 18H,  $N(Si(CH_3)_3)_2$ ). RMN- $^{13}C$  (100,6 MHz, 293K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  149,5, 148,9, 129,2, 129,2, 129,1, 129,1, 128,9, 125,4, 125,1, 122,1 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 122,3, 115,1, 114,7, 110,9, 109,5 ( $C_5H_3$ ), 69,8 ( $OCH_2CH_2$ ), 48,7 ( $NCHMe_2$ ), 48,6 ( $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 24,7 ( $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 21,2 ( $OCH_2CH_2$ ), 21,0, 20,8 ( $CH(CH_3)_2$ ), 5,7 ( $N(Si(CH_3)_3)_2$ ), 2,4, 1,6 ( $Si(CH_3)_2$ ). RMN- $^{15}N$  (40,5 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  88,8 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 56,1

( $N(CHMe_2)_2$ ), 37,4 ( $N(Si(CH_3)_3)_2$ ). RMN- $^{29}Si$  (79,5 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  -8,0 ( $Si(CH_3)_2$ ), -9,2 ( $N(Si(CH_3)_3)_2$ ).

#### 6.4.26 Formación de $[Mg\{\eta^5-C_5H_3-1,3-(CH_2CH_2NiPr_2)(SiMe_2NPh_2)\}(C_4H_8O)][BzB(C_6F_5)_3]$ (22).

Sobre una disolución del compuesto **20** (10 mg, 18,7  $\mu$ mol) en  $C_6D_6$  a temperatura ambiente se añade  $B(C_6F_5)_3$  (10 mg, 19  $\mu$ mol). La disolución incolora se vuelve roja, formándose una bicapa al cabo de tres horas e identificándose el compuesto **22**. RMN- $^1H$  (400 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7,22 (d, 2H,  $J = 7,4$ ,  $N(C_6H_5)_2$ ), 7,03 (m, 6H,  $N(C_6H_5)_2 + BCH_2C_6H_5$ ), 6,85 (m, 7H,  $N(C_6H_5)_2 + BCH_2C_6H_5$ ), 6,36 (m, 1H,  $C_5H_3$ ), 5,97 (m, 1H,  $C_5H_3$ ), 5,88 (m, 1H,  $C_5H_3$ ), 3,39 (s, 2H,  $CH_2(C_6H_5)$ ), 3,08 (m, 2H,  $OCH_2CH_2$ ), 2,80 (m, 2H,  $OCH_2CH_2$ ), 2,34 (m, 2H,  $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 2,28 (m, 2H,  $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 1,93 (m, 1H,  $NCHMe_2$ ), 1,82 (m, 1H,  $NCHMe_2$ ), 1,15 (m, 4H,  $OCH_2CH_2$ ), 0,50-0,45 (m, 12H,  $NCH(CH_3)_2$ ), 0,34 (s, 3H,  $Si(CH_3)_2$ ). RMN- $^{13}C$  (100,6 MHz, 293K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  150,1 ( $C_6F_5$ ), 148,6, 148,5 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 147,7, 138,5, 136,0 ( $C_6F_5$ ), 129,5, 129,3 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 129,2 ( $CH_2C_6H_5$ ), 129,1 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 128,9 ( $CH_2C_6H_5$ ), 128,7, 128,7, 127,9, ( $N(C_6H_5)_2$ ), 127,7 ( $CH_2C_6H_5$ ), 127,3 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 126,2 ( $CH_2C_6H_5$ ), 124,6 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 124,5 ( $C_5H_3$ ), 123,1, 122,1 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 117,0, 116,8, 111,6, 107,2 ( $C_5H_3$ ), 72,0 ( $OCH_2CH_2$ ), 50,0 ( $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 46,6 ( $NCHMe_2$ ), 31,5 ( $CH_2C_6H_5$ ), 25,2 ( $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 24,8 ( $OCH_2CH_2$ ), 19,1 ( $CH(CH_3)_2$ ), 1,9, 0,8 ( $Si(CH_3)_2$ ). RMN- $^{19}F$  (376.70 MHz, 293K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  -130,5 (2F, o- $C_6F_5$ ), -162,4 (1F, p- $C_6F_5$ ), -166,6 (2F, m- $C_6F_5$ ). RMN- $^{29}Si$  (79,5 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  -8,1 ( $Si(CH_3)_2$ ). El compuesto no ha podido ser aislado debido a su inestabilidad frente a la humedad, lo que impide realizar el análisis elemental.

#### 6.4.27 Formación de $[Mg\{\eta^5-C_5H_3-1,3-(CH_2CH_2NiPr_2)(SiMe_2NPh_2)\}][BPh_4]$ (23).

Sobre una disolución de **20** (6 mg, 9,9  $\mu$ mol) en  $C_6D_6$  se añade  $[HNMe_4][BPh_4]$  (4 mg, 9,9  $\mu$ mol) en fracciones. La suspensión blanca se deja a temperatura ambiente durante 12 horas, obteniendo una suspensión amarilla. Como el compuesto no es lo suficientemente soluble como para poder caracterizarlo por RMN- $^1H$  se añade una gota de  $C_5D_5N$ .

Caracterización espectroscópica de **23·Py**: RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, 293 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N): δ 7,80 (m, 5H, B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 7,50 (d, 2H, *J* = 7,12, B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 7,31 (t, 2H, *J* = 7,15, B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 7,23 (t, 1H, *J* = 7,24, B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 7,12-6,94 (m, 12H, B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> + N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 6,87-6,81 (m, 8H, N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 6,62 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 6,47 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 6,24 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 2,99-2,95 (m, 2H, N(CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2,88 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2,58 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1,02 (s, 3H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,00 (s, 3H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,98 (m, 12H, N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). RMN-<sup>13</sup>C (100,6 MHz, 293K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N): δ 165,5, 165,0, 164,5 (B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 149,8 (N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 136,9, 136,1, 130,2, 129,1, 129,1, 129,0, 128,9, 128,8, 128,8, 128,3, 128,3, 127,9, 127,7, 126,5, 125,9, 125,9, 125,8, 125,4, 125,3, 125,3, 122,7, 122,3, 122,0, 121,9, 121,6 (N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), 121,2, 115,0, 111,3, 109,4 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 48,8 (NCHMe<sub>2</sub>), 48,0 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NiPr<sub>2</sub>), 32,9 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NiPr<sub>2</sub>), 21,2, 20,1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,2, 1,1 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). RMN-<sup>15</sup>N (40,5 MHz, 293 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N): δ 88,1 (N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 56,1 (N(CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). RMN-<sup>29</sup>Si (79,5 MHz, 293 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N): δ -7,3 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). El compuesto no ha podido ser aislado debido a su inestabilidad frente a la humedad, lo que impide realizar el análisis elemental.

#### 6.4.28 [Zn{η<sup>3</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1,3-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NiPr<sub>2</sub>)(SiMe<sub>2</sub>NPh<sub>2</sub>)}Et] (**24**).

Sobre una disolución de C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NiPr<sub>2</sub>)(SiMe<sub>2</sub>NPh<sub>2</sub>) (470 mg, 1,12 mmol) en 20 mL de tolueno a -78 °C se añade una disolución de ZnEt<sub>2</sub> (1,2 mL, 1,2 mmol, 1 mol L<sup>-1</sup> en hexano) en 20 mL de tolueno. Tras agitar la disolución resultante durante una hora la mezcla se calienta a 100 °C durante 72 horas. La disolución se lleva a sequedad, quedando un aceite amarillo. Se añade hexano y la disolución se mantiene a -20 °C durante dos días, precipitando un sólido blanco que se identifica como **24**. Se obtienen 342 mg (60%). Anal. Calc. para C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>SiZn: C 68,01; H 8,27; N 5,47. Exp.: C 68,28; H 7,97; N 5,54. RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, 293 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 7,28 (m, 4H, N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 7,17-7,10 (m, 4H, N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 7,02 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 6,88 (t, 2H, *J* = 7,28, N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 6,38 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 6,18 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 2,72-2,67 (m, 2H, N(CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2,37 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2,17 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1,22 (t, 3H, *J* = 8,0, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0,67 (m, 12H, N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 0,62 (s, 3H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,59 (s, 3H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,11 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -0,04 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). RMN-<sup>13</sup>C (100,6 MHz, 293K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ

149,7, 129,2, 129,1, 129,0, 127,7, 127,1, 125,2, 125,1, 124,8 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 123,2, 123,2 ( $C_5H_3$ ), 121,7 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 109,3, 107,2, 103,8 ( $C_5H_3$ ), 49,7 ( $NCH(Me)_2$ ), 44,0 ( $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 26,6 ( $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 19,7, 19,4 ( $CH(CH_3)_2$ ), 13,6 ( $CH_2CH_3$ ) 2,0, 1,5 ( $Si(CH_3)_2$ ), -2,1 ( $CH_2CH_3$ ). RMN- $^{15}N$  (40,5 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  88,6 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 59,3 ( $N(CHMe)_2$ ). RMN- $^{29}Si$  (79,5 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  -6,8 ( $Si(CH_3)_2$ ).

#### 6.4.29 Formación de $[Zn\{\eta^3-C_5H_3-1,3-(CH_2CH_2NiPr_2)(SiMe_2NPh_2)\} [EtB(C_6F_5)_3] (25)$ .

Sobre una disolución de **24** (10 mg, 19,5  $\mu$ mol) en  $C_6D_6$  se añade  $B(C_6F_5)_3$  (10 mg, 19,5  $\mu$ mol) a temperatura ambiente. El color de la disolución pasa de incoloro a amarillo intenso de forma inmediata. El análisis espectroscópico permite la identificación de **25** como compuesto mayoritario (6:1) junto a otro compuesto (**26**). Caracterización espectroscópica de **25**: RMN- $^1H$  (400 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  6,90 (m, 10H,  $N(C_6H_5)_2$ ), 6,25 (m, 1H,  $C_5H_3$ ), 6,15 (m, 1H,  $C_5H_3$ ), 5,92 (m, 1H,  $C_5H_3$ ), 2,56 (m, 2H,  $NCHMe_2$ ), 2,44 (m, 2H,  $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 2,29-2,26 (m, 2H,  $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 1,96 (s, 2H,  $B(C_6F_5)_3CH_2CH_3$ ), 1,24 (t, 3H,  $J = 7,56$ ,  $B(C_6F_5)_3CH_2CH_3$ ), 0,66 (m, 12H,  $NCH(CH_3)_2$ ), 0,36 (s, 3H,  $Si(CH_3)_2$ ), 0,28 (s, 3H,  $Si(CH_3)_2$ ). RMN- $^{19}F$  (376.70 MHz, 293K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  -131,2 (2F, o- $C_6F_5$ ), -163,9 (1F, p- $C_6F_5$ ), -166,5 (2F, m- $C_6F_5$ ).

#### 6.4.30 Formación de $[Zn\{\eta^3-C_5H_3-1,3-(CH_2CH_2NiPr_2)(SiMe_2NPh_2)\} (C_6F_5)] (26)$ .

Una disolución de **25** en  $C_6D_6$  se mantiene en reposo y a temperatura ambiente durante 24 horas. En ese tiempo el color de la disolución pasa de amarillo a rosa pálido. El análisis espectroscópico de la mezcla de reacción permite la identificación de **26** junto con  $EtB(C_6F_5)_2$ . Caracterización espectroscópica de **26**: RMN- $^1H$  (400 MHz, 293K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7,10 (m, 8H,  $N(C_6H_5)_2$ ), 6,87 (m, 2H,  $N(C_6H_5)_2$ ), 6,95 (m, 1H,  $C_5H_3$ ), 6,43 (m, 1H,  $C_5H_3$ ), 6,18 (m, 1H,  $C_5H_3$ ), 2,63 (m, 2H,  $NCHMe_2$ ), 2,40 (m, 2H,  $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 2,19 (m, 2H,  $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 0,65 (m, 12H,  $NCH(CH_3)_2$ ), 0,32 (s, 3H,  $Si(CH_3)_2$ ), 0,18 (s, 3H,  $Si(CH_3)_2$ ). RMN- $^{13}C$  (100,6 MHz, 293K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  148,0, 145,5, 141,8, 138,4, 135,6, 122,8 ( $C_6F_5$ ), 149,1, 129,5, 129,4, 129,1, 127,9, 127,7, 125,1, 125,0, 124,9

( $N(C_6H_5)_2$ ), 125,0, 123,5 ( $C_5H_3$ ), 122,0 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 111,3, 107,4, 104,4 ( $C_5H_3$ ), 51,6 ( $NCHMe_2$ ), 45,1 ( $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 27,2 ( $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 19,8, 19,3 ( $NCH(CH_3)_2$ ), 1,1, 0,9 ( $Si(CH_3)_2$ ). RMN- $^{19}F$  (376.70 MHz, 293K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  -112,6 (2F, o- $C_6F_5$ ), -147,2 (1F, p- $C_6F_5$ ), -160,8 (2F, m- $C_6F_5$ ). RMN- $^{15}N$  (40,5 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  87,7 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 62,2 ( $N(CHMe_2)_2$ ). RMN- $^{29}Si$  (79,5 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  -7,1 ( $Si(CH_3)_2$ ).

#### 6.4.31 Formación de $[Zn\{\eta^3-C_5H_3-1,3-(CH_2CH_2NiPr_2)(SiMe_2NPh_2)\}][BPh_4]$ (27).

Sobre una disolución de **24** (10 mg, 19,5  $\mu$ mol) en  $C_6D_6$  se añade  $[HNMe_4][BPh_4]$  (7 mg, 18,5  $\mu$ mol) en fracciones. La suspensión blanca se deja a temperatura ambiente durante tres horas. Tras ese tiempo se disuelve toda la sal de amonio, obteniendo una disolución amarilla que se analiza espectroscópicamente para identificar la formación de **27**. RMN- $^1H$  (400 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7,70-7,50 (m, 4H,  $B(C_6H_5)_4$ ), 7,38-7,20 (m, 11H,  $B(C_6H_5)_4 + N(C_6H_5)_2$ ), 7,18-7,07 (m, 12H,  $B(C_6H_5)_4 + N(C_6H_5)_2$ ), 7,05 (m, 1H,  $C_5H_3$ ), 6,78 (m, 3H,  $N(C_6H_5)_2$ ), 6,33-6,29 (m, 2H,  $C_5H_3$ ), 2,77-2,71 (m, 2H,  $N(CHMe_2)_2$ ), 2,40 (m, 2H,  $C_5H_3CH_2CH_2N$ ), 2,20-2,12 (m, 2H,  $C_5H_3CH_2CH_2N$ ), 0,71 (d, 6H,  $J = 7,6$ ,  $N(CH(CH_3)_2)_2$ ), 0,62 (d, 6H,  $J = 7,6$ ,  $N(CH(CH_3)_2)_2$ ), 0,40 (s, 3H,  $Si(CH_3)_2$ ), 0,32 (s, 3H,  $Si(CH_3)_2$ ). RMN- $^{13}C$  (100,6 MHz, 293K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  149,7 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 149,5, 147,7, 139,4, 138,7, 136,1 ( $B(C_6H_5)_4$ ), 135,6 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 135,2, 131,2 ( $B(C_6H_5)_4$ ), 129,3, 129,1, 129,0, 127,2, 127,0, 126,9 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 126,7 ( $B(C_6H_5)_4$ ), 126,5, 125,9 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 125,1 ( $B(C_6H_5)_4$ ), 125,1, 124,1 ( $C_5H_3$ ), 121,6, 121,6 ( $B(C_6H_5)_4$ ), 109,3, 106,6, 105,6 ( $C_5H_3$ ), 50,8 ( $NCHMe_2$ ), 44,2 ( $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 26,9 ( $C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2$ ), 20,3, 19,4 ( $CH(CH_3)_2$ ), 1,7, 1,6 ( $Si(CH_3)_2$ ). RMN- $^{15}N$  (40,5 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  88,2 ( $N(C_6H_5)_2$ ), 60,1 ( $N(CHMe_2)_2$ ). RMN- $^{29}Si$  (79,5 MHz, 293 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  -6,6 ( $Si(CH_3)_2$ ).

#### 6.4.32 $[Ca\{\eta^5-C_5H_3-1,3-(CH_2CH_2NiPr_2)(SiMe_2NPh_2)\}_2]$ (28).

Sobre una disolución de **16** (650 mg, 1,55 mmol) en 15 mL de tolueno a -78 °C se añade una disolución de  $Ca[N(SiMe_3)_2]_2(thf)_2$  (390 mg, 0,77 mmol) en 15 mL de tolueno. La disolución amarilla se deja agitando durante 12 horas, tiempo en el que alcanza la temperatura ambiente. Tras

ese tiempo la disolución se lleva a sequedad, quedando un aceite marrón. Se añade hexano y se guarda a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante toda la noche, precipitando un sólido amarillento que se identifica como el compuesto **28**, obtenido como una mezcla de dos estereoisómeros *meso* y *rac*-**28** en proporción 1:1. Se obtienen 485 mg (72%) de la mezcla de los dos compuestos. Anal. Calc. para  $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Ca}$ : C 74,09; H 8,52; N 6,40. Exp.: C 73,81; H 8,36; N 6,35. Datos espectroscópicos de isómero 1: RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,11-7,04 (m, 8H,  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 6,88-6,83 (m, 2H,  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 6,71 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 6,13 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 5,93 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 2,86-2,82 (m, 2H,  $\text{NCHMe}_2$ ), 2,65-2,56 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2,49-2,43 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 0,93-0,88 (m, 12H,  $\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 0,67 (s, 3H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0,54 (s, 3H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  (100,6 MHz, 293K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  149,7, 129,2, 129,1 ( $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 127,9 ( $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 125, 122,7, 122,6, 122,2, 121,9, 120,9, 117,9 ( $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 117,5, 116,7, 114,8, 112,0 ( $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 50,9 ( $\text{NCH}(\text{Me}_2)_2$ ), 48,1 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$ ), 31,8 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$ ), 20,7, 20,5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2,1, 1,3 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ). RMN- $^{15}\text{N}$  (40,5 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  89,5 ( $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 57,0 ( $\text{N}(\text{CHMe}_2)_2$ ). RMN- $^{29}\text{Si}$  (79,5 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -8,0 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ). Datos espectroscópicos de isómero 2: RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,11-7,04 (m, 8H,  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 6,88-6,83 (m, 2H,  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 6,44 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 6,28 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 5,84 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 2,86-2,82 (m, 2H,  $\text{NCHMe}_2$ ), 2,65-2,56 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2,49-2,43 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 0,93-0,88 (m, 12H,  $\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 0,68 (s, 3H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0,66 (s, 3H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  (100,6 MHz, 293K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  149,7, 129,1, 129,0 ( $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 127,6 ( $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 125,1, 122,7, 122,6, 122,2, 122,2, 120,8, 117,9 ( $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 117,0, 115,0, 112,6, 110,0 ( $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 50,7 ( $\text{NCH}(\text{Me}_2)_2$ ), 48,0 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$ ), 31,6 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2$ ), 20,6, 20,4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,6, 1,1 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ). RMN- $^{15}\text{N}$  (40,5 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  89,5 ( $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 57,0 ( $\text{N}(\text{CHMe}_2)_2$ ). RMN- $^{29}\text{Si}$  (79,5 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -8,0 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

#### 6.4.33 $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{thf})]$ (**29**).

Sobre una disolución de  $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2(\text{thf})$  (284 mg, 0,75 mmol) en 10 mL de THF a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  se añade una disolución de **16** (315 mg, 0,75 mmol) en 10 mL de THF. La disolución se deja agitando durante toda la

noche, tiempo en el que alcanza la temperatura ambiente. Tras ese tiempo la disolución se lleva a sequedad, quedando un aceite amarillo en el cual se identifica **29**. RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, 293 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 7,18-7,14 (m, 4H, N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 7,08-7,02 (m, 2H, N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 6,90-6,87 (m, 4H, N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 6,65 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 6,55 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 6,34 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4,82 (m, 2H, N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3,14-3,07 (m, 2H, NCHMe<sub>2</sub>), 2,95-2,88 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2,78-2,72 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1,10 (m, 12H, N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 0,71 (s, 3H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,67 (s, 3H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,42 (m, 12H, N(SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). RMN-<sup>13</sup>C (100,6 MHz, 293K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 150,0, 149,8, 129,3, 129,2, 129,1 (N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 127,7 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 125,3, 125,1, 124,9, 122,7, 122,7, 121,8, 121,7 (N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 117,1, 116,4, 114,4, 111,9 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 48,9 (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N + NCH(Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 33,1 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NiPr<sub>2</sub>), 21,1, 20,8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4,8, 4,7 (NSiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,7, 1,6 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). RMN-<sup>29</sup>Si (79,5 MHz, 293 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ -8,1 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -21,7 (NSiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). RMN-<sup>15</sup>N (40,5 MHz, 293 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 90,1 (N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 57,3 (N(CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 31,2 (N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).

#### 6.4.34 Polimerización de *rac* y L-lactida.

Un experimento típico de polimerización se lleva a cabo de la siguiente manera: se prepara una disolución que contiene 35 μmol de la especie activa del iniciador **1** y 35 μmol de alcohol bencílico en 2,5 mL de THF. La disolución se añade rápidamente sobre otra disolución de 3,5 mmol (504 mg) de lactida en 2,5 mL de THF. La mezcla se mantiene en un baño de aceite termostatzado a 70 °C durante noventa minutos. Durante este tiempo se toman alícuotas con una pipeta para determinar la conversión por RMN-<sup>1</sup>H. Una vez finalizado el experimento se detiene la polimerización añadiendo la mezcla sobre *n*-hexano. El polímero se filtra y se seca a vacío hasta un peso constante. El resto de pruebas se llevan a cabo de manera similar, variando las condiciones de temperatura y tiempo dependiendo de las necesidades en cada caso.

#### 6.4.35 Reacciones catalíticas de hidroaminación.

En un vial se prepara una disolución de 0,5 mmol (118 mg) del sustrato **A** y 0,0556 mmol (7 mg, 7,73 μL) de mesitileno en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Sobre esta disolución se añade otra disolución que contiene 10 μmol (6 mg) de **20** en

el mismo disolvente. El volumen final de disolución es 0,5 mL. La disolución final se transfiere rápidamente a un tubo de RMN con tapa de teflón y se introduce en un baño de aceite termostatzado a 60 °C durante una hora. La conversión se determina mediante integración de la señal de RMN-<sup>1</sup>H del producto de hidroaminación frente a la de mesitileno. Dado que  $[A]_0/[\text{mesitileno}] = 9$ , la relación entre las señales del producto cíclico (que integran para un protón) y la de los grupos metilo del mesitileno proporciona la conversión.



## 6.5 Bibliografía.

- (1) Sánchez-Nieves, J.; Ortega, P.; Muñoz-Fernández, M. Á.; Gómez, R.; de la Mata, F. J. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9203-9213.
- (2) Panda, T. K.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *Organometallics* **2003**, *22*, 877-878.
- (3) Jutzi, P.; Redeker, T.; Neumann, B.; Stammeler, H.-G. *Organometallics* **1996**, *15*, 4153-4161.
- (4) Bailey, P. J.; Coxall, R. A.; Dick, C. M.; Fabre, S.; Henderson, L. C.; Herber, C.; Liddle, S. T.; Loroño-González, D.; Parkin, A.; Parsons, S. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4820-4828.
- (5) Lancaster, S. *Synthetic Page* **2003**, *215*, <http://www.syntheticpages.org/pages/215>.
- (6) Sarazin, Y.; Rosca, D.; Poirier, V.; Roisnel, T.; Silvestru, A.; Maron, L.; Carpentier, J. F. *Organometallics* **2010**, *29*, 6569-6577.
- (7) Benndorf, P.; Jenter, J.; Zielke, L.; Roesky, P. W. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2574-2576.
- (8) Westerhausen, M. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 96-101.



## **Capítulo 7:**

# **CONCLUSIONES**



Teniendo en cuenta los objetivos iniciales planteados en la realización del trabajo descrito en esta memoria y a la vista de los resultados expuestos se pueden elaborar las siguientes conclusiones del trabajo realizado:

1. Los ligandos 1-fenilazo-2-naftoxo y 1-(2'-metoxi)fenilazo-2-naftoxo han sido utilizados para estabilizar complejos de metales alcalinos, alcalinotérreos y de cinc. Se han sintetizado los complejos:
  - a. De metales alcalinos  $[M\{\kappa^n\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_4\text{R))}}\}_n]$  (R = H n = 2; M = Li (**1**), Na (**2**) y K (**3**); R = OMe n = 3; M = Li (**4**), Na (**5**) y K (**6**)).
  - b. De magnesio y cinc  $[M\{\kappa^n\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_4\text{R))}}\}_2]_n]$  (R = H n = 2; M = Mg (**7**), Zn (**8**); R = OMe n = 3; M = Mg (**10**), Zn (**11**)).
  - c. De calcio  $[M\{\kappa^n\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_4\text{R))}}\}_2]_n]$  (R = H n = 2; M = Ca (**9**); R = OMe n = 3; M = Ca (**12**)).
  - d. Heterolépticos de magnesio  $[Mg\{\kappa^3\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_4\text{(o-OCH}_3\text{))}}\})X]$  (X = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**13**), X = Cl (**14**)).
  - e. Heterobimetálico de litio y magnesio  $[Li_2Mg_2\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_5\text{))}}\}_6]$  (**15**).
2. Los compuestos **1**, **2** y **4-6** son insolubles en disolventes no coordinantes. En presencia de moléculas con capacidad dadora, como THF o DME los compuestos **1**, **3** y **5** cristalizan formando complejos dinucleares. En estado sólido dichos derivados presentan la estructura:  $[Li\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_5\text{))}}\}\{C_4H_8O\}]_2$ , (**1·THF**)<sub>2</sub>,  $[K\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_5\text{))}}\}\{C_4H_{10}O_2\}]_2$ , (**3·DME**)<sub>2</sub>,  $[Na\{\mu^2, \kappa^3\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_4\text{(o-OCH}_3\text{))}}\})Na\{C_4H_{10}O_2\}]_2$ , (**5·DME**)<sub>2</sub>.
3. Todos los complejos sintetizados han sido caracterizados por análisis elemental, espectroscopia de RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N y <sup>7</sup>Li y la estructura en estado sólido para algunos compuestos se ha estudiado por difracción de rayos X.
  - a. Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>7</sup>Li justifican la formación de dichos complejos.
  - b. En presencia de moléculas con capacidad coordinativa el complejo de magnesio **7** presenta una estructura octaédrica, formando los derivados  $[Mg\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_5\text{))}}\}_2L_2]$  (L = C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O

- (**7·2THF**),  $L = C_5H_5N$  (**7·2Py**)), que se observa tanto en disolución como en estado sólido. En cambio, el compuesto de cinc **8** no exhibe esta tendencia, pues en estado sólido presenta una estructura tetraédrica alrededor del centro metálico,  $[Zn\{\kappa^2-(2-O(C_{10}H_6)N=N(C_6H_5))_2\}]$ .
- c. Los desplazamientos de RMN- $^{15}N$  presentan mayor desplazamiento cuanto menor es el carácter electronegativo del metal y permiten justificar el modo de coordinación del grupo *azo* al centro metálico.
  - d. Los compuestos heteroléticos de magnesio **13** y **14** no han podido ser aislados como sustancias puras, debido a la inestabilidad que presentan frente al equilibrio de Schlenk, aunque han podido ser caracterizados espectroscópicamente.
  - e. Los compuestos **10** y **11** presentan en estado sólido una estructura octaédrica alrededor del centro metálico con una disposición *mer* para la coordinación de los ligandos.
  - f. En estado sólido **15** presenta una estructura formada por dos cubos truncados que comparten uno de sus lados. En esta disposición dos de los ligandos se unen de forma quelato a los átomos de litio, mientras que los otros cuatro lo hacen a átomos de magnesio. Los seis átomos de oxígeno forman puentes entre los centros metálicos de litio y magnesio.
  - g. Los datos espectroscópicos sugieren que **15** presenta la misma estructura tanto en disolución como en estado sólido.
4. El ligando ciclopentadienilo estabiliza complejos de los metales alcalinos, alcalinotérreos y cinc.
    - a. Se ha preparado  $[C_5H_4(CH_2CH_2NiPr_2)(SiMe_2NPh_2)]$ , **16**, obtenido en disolución como una mezcla de isómeros por funcionalización secuencial de ciclopentadienilo de sodio. El compuesto se ha utilizado como precursor del ligando y ha permitido preparar y estudiar los siguientes compuestos:
    - b. Neutros de metales alcalinos,  $[M\{\eta^5-C_5H_3-1,3-(CH_2CH_2NiPr_2)(SiMe_2NPh_2)\}]$  ( $M = Li$  (**17**),  $Na$  (**18**) y  $K$  (**19**)). En los tres casos se obtienen los isómeros que presentan los grupos  $-CH_2CH_2NiPr_2$  y  $-SiMe_2NPh_2$  del anillo en disposición relativa 1,3 como producto

mayoritario. Los isómeros 1,2 se obtienen como producto minoritario (< 8%) y en ningún caso han podido ser aislados.

- c. Neutros de magnesio  $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}\text{X(thf)}]$  ( $\text{X} = \text{Bz}$ , **(20)** y  $\text{N(SiMe}_3\text{)}_2$  **(21)**). Ambos compuestos son muy estables frente al equilibrio de Schlenk, incluso a elevadas temperaturas.
  - d. Catiónicos de magnesio  $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}][\text{BzB(C}_6\text{F}_5\text{)}_3]$ , **22** y  $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}][\text{BPh}_4]$ , **23**.
  - e. Neutro de cinc  $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}\text{Et}]$ , **24**.
  - f. Catiónicos de cinc  $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}][\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{EtB(C}_6\text{F}_5\text{)}_3$  **(25)**,  $\text{BPh}_4$  **(27)**).
  - g. El complejo  $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}][\text{EtB(C}_6\text{F}_5\text{)}_3]$  **(25)** evoluciona a temperatura ambiente hasta el derivado neutro  $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}(\text{C}_6\text{F}_5)]$  **(26)** mediante la transferencia de un grupo  $(\text{C}_6\text{F}_5)^-$  del anión  $[\text{EtB(C}_6\text{F}_5\text{)}_3]^-$  al centro metálico.
  - h. Homolépticos de calcio  $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}_2]$ , *rac*-**28**, *meso*-**28** y heteroléptico de calcio  $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}\{\text{N(SiHMe}_2\text{)}_2\}(\text{thf})]$ , **29**.
6. Los complejos **16-29** han sido caracterizados por análisis elemental y espectroscopia de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{15}\text{N}$  y  $^7\text{Li}$ .
- a. Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los compuestos **17**, **18** y **19** en  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$  indican que en disolución, y en presencia de moléculas con capacidad coordinativa, se encuentran en forma de pares iónicos separados,  $[\text{M(Py)}_n]^+[\text{C}_5\text{H}_3^{\text{NiPr,NPh}}]^-$ .
  - b. Los datos espectroscópicos indican que los complejos heterolépticos **20** y **21** se obtienen como el isómero con los grupos hemilábiles del anillo en disposición 1,3 como una pareja de enantiómeros.
  - c. Los complejos catiónicos **22** y **23** no han podido ser aislados y han sido caracterizados espectroscópicamente. El complejo **22** se obtiene como un par iónico de contacto, mientras que el derivado **23** se obtiene como un par iónico separado.

- d. Los datos espectroscópicos indican que en el compuesto **24** el anillo ciclopentadienilo se coordina con una disposición  $\eta^3$ , obteniéndose el isómero que dispone los grupos hemilábiles del anillo en posiciones 1,3 como producto único.
  - e. Los datos espectroscópicos indican que en los compuestos **25** y **27** el anillo ciclopentadienilo se coordina con una disposición  $\eta^3$ .
  - f. El compuesto homoléptico de calcio **28** se obtiene como una mezcla de diastereoisómeros *rac*-**28** y *meso*-**28**. El compuesto *rac*-**28** se compone, a su vez, de una pareja de enantiómeros.
  - g. Los datos espectroscópicos indican que complejo **29** sólo es estable frente al equilibrio de Schlenk en disolución de THF.
7. Se ha estudiado la actividad de los compuestos de los metales alcalinos **1-6** en la polimerización de L y *rac*-lactida en presencia de alcohol bencílico como coiniador.
- a. La actividad y selectividad depende de varios factores, tales como el centro metálico del complejo, el ligando empleado, el disolvente o la temperatura de reacción.
  - b. La actividad aumenta conforme lo hace el tamaño del centro metálico, observándose que los derivados de sodio y potasio presentan muy alta actividad.
  - c. La actividad disminuye al aumentar el número de átomos dadores que se coordinan al centro metálico.
  - d. Los catalizadores, en general, ofrecen un moderado control sobre el proceso de polimerización pues se observan reacciones de transesterificación y epimerización.
  - e. Cuando la reacción de polimerización se lleva a cabo usando *rac*-lactida como monómero, se observa una moderada enantioselectividad en el proceso catalítico. En términos generales, los catalizadores muestran mayor selectividad cuanto más saturada se encuentre la esfera de coordinación del metal.
  - f. Los compuestos **1-6** también son activos en la polimerización de L y *rac*-lactida en ausencia de coiniador (alcohol bencílico).
  - g. Teniendo en cuenta las observaciones encontradas en las reacciones de polimerización y la reactividad que presentan los compuestos **1-6**



con alcohol bencílico y lactida, se ha propuesto un mecanismo de monómero activado para estos complejos.

8. Se ha estudiado el comportamiento de los complejos de magnesio, calcio y cinc **7-12** en la polimerización de lactida.
  - a. Son activos en presencia de alcohol bencílico y a 70 °C.
  - b. Son menos activos que los derivados de metales alcalinos.
  - c. La actividad catalítica se incrementa con el carácter electropositivo del metal y disminuye con el número de átomos dadores que se coordinan al centro metálico.
  - d. Catalizan la formación de polilactida con un peso molecular menor del esperado, debido a que durante el proceso catalítico se generan reacciones de transesterificación.
  - e. Catalizan la polimerización de *rac*-lactida para formar polímeros atácticos.
  - f. Teniendo en cuenta las observaciones encontradas en las reacciones de polimerización y la reactividad que presentan los compuestos **7-12** con alcohol bencílico y lactida, se ha propuesto un mecanismo de coordinación-inserción asistido por el ligando.
  
9. Se ha estudiado el comportamiento del compuesto heterobimetálico de litio y magnesio **15** en la polimerización de lactida.
  - a. Presenta una actividad intermedia entre los derivados de metales alcalinos **1-6** y los de metales alcalinotérreos y cinc **7-12**.
  - b. Es activo a temperatura ambiente en presencia de alcohol bencílico.
  - c. Es activo en ausencia de alcohol bencílico, generando polímeros cíclicos.
  - d. Es capaz de polimerizar *rac* y L-lactida ofreciendo control sobre el peso molecular del polímero formado.
  - e. Exhibe estereoselectividad durante el proceso catalítico, obteniendo mejores valores de  $P_r$  que los derivados de litio **1** y magnesio **7** por separado.
  - f. Al igual que los complejos de metales alcalinos **1-6**, **15** sigue un mecanismo de monómero activado.

10. Se ha estudiado la reactividad de los compuestos de magnesio **20**, **21** y **23** en las reacciones de hidroaminación intramolecular/ciclación de aminoalquenos.
  - a. Los compuestos son activos y la actividad depende de la naturaleza del centro metálico, del impedimento estérico de los sustituyentes del sustrato (efecto Thorpe-Ingold), de la cantidad de catalizador y de la temperatura.
  - b. Los derivados neutros de magnesio **20** y **21** son los más activos, mostrando ambos una actividad similar.
  - c. El compuesto **20** es capaz de formar aminas terciarias cuando el sustrato posee dos enlaces insaturados, obteniendo de forma selectiva uno de los dos posibles estereoisómeros del producto formado.
  - d. Las pirrolidinas formadas durante el proceso catalítico presentan actividad óptica y los valores de exceso enantiomérico son bajos.
  - e. El compuesto **20** sigue una cinética de orden cero con respecto al sustrato y de orden uno con respecto al catalizador. Además, el catalizador sufre inhibición a altas concentraciones de sustrato. Se propone que sigue un mecanismo en el cual el proceso determinante de la velocidad de reacción es la inserción de la olefina en el enlace Mg–N.
  - f. El compuesto catiónico de magnesio **23** es capaz de formar aminas terciarias cuando el sustrato posee dos insaturaciones, obteniendo de forma selectiva uno de los dos posibles estereoisómeros del producto.
  - g. El compuesto catiónico de magnesio **23** es menos activo que los derivados neutros **20** y **21**, siguiendo una cinética de orden dos con respecto al sustrato. Por ello, se propone que sigue un mecanismo en el cual la reacción de hidroaminación está asistida por una segunda molécula de sustrato.
  
11. Se ha estudiado la reactividad de los compuestos de cinc **24** y **27** y los compuestos de calcio **28** y **29** en las reacciones de hidroaminación intramolecular/ciclación de aminoalquenos.
  - a. El derivado neutro de cinc **24** es inactivo.
  - b. El compuesto catiónico **27** es activo, con una actividad catalítica menor que el correspondiente complejo de magnesio **23** y no favorece

la formación de aminas terciarias cuando el sustrato posee dos enlaces insaturados.

- c. Las pirrolidinas formadas durante el proceso de hidroaminación presentan actividad óptica y los valores de exceso enantiomérico obtenidos son bajos.
- a. El compuesto heteroléptico de calcio **29** es activo en las reacciones de hidroaminación intramolecular/ciclación de aminoalquenos.
- b. El compuesto de calcio **29** es capaz de formar aminas terciarias cuando el sustrato posee dos enlaces insaturados, obteniéndose uno de los dos posibles estereoisómeros.
- c. Los productos formados poseen actividad óptica, obteniéndose valores de exceso enantiomérico moderados.
- d. A partir del complejo **29**, los sustratos desplazan el equilibrio de Schlenk de tal forma que favorecen la formación del derivado homoléptico **28**.
- e. El complejo **29** contiene el grupo  $-\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$ , el cual sufre reacciones de acoplamiento Si–N deshidrogenativo con las moléculas de sustrato, lo que provoca que se desactive el catalizador.



## **Chapter 8:**

### **Summary and conclusions.**



## 8.1 Introduction.

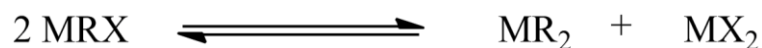
### 8.1.1 Organometallic alkaline, alkaline-earth and zinc complexes.

Alkaline, alkaline-earth and zinc organometallic derivatives have been successfully used in organic synthesis for a wide variety of purposes. It started in 1901 when magnesium organometallic derivatives were discovered by Victor Grignard.<sup>1</sup> Due to the ionic nature, these compounds react with electrophilic substrates such as aldehydes, ketones or alkyl halides to build new C–C bonds.

Other reagents such as organozinc and alkaline metal organometallic derivatives can be used in the same way as Grignard reagents. Due to the stronger Zn–C bond, organozinc reagents are tolerant to polar functional groups but less reactive than the analogous magnesium derivatives. On the other hand, alkaline organometallic derivatives have a strong base character. These properties enable these complexes to transform C–H acidic into more reactive M–C bonds (M = Li, Na, K...). However, they are usually involved in side reactions due to their high reactivity because of the strong ionic character.

Heterobimetallic complexes, usually formed by alkaline and alkaline-earth metals, show an intermediate chemical behaviour between the homometallic counterparts. They are, at least, as reactive as alkaline derivatives, but, in addition, they are as selective as magnesium or zinc compounds. This behaviour has increased the interest of researchers in heterobimetallic complexes and the study of their reactivity has exponentially grown in the last fifteen years.<sup>2</sup>

The Schlenk-type ligand redistribution in solution in heteroleptic alkaline-earth complexes (such as Grignard reagents, MRX, etc...) to yield the homoleptic derivatives, (MR<sub>2</sub> and MX<sub>2</sub>) is an inconvenient observed in synthesis and in catalytic processes. These three species are in equilibrium as shown in figure 1. For some catalytic purposes an alkaline-earth heteroleptic derivative with one of the ligands affording solubility to the metal complex and the other ligand (usually an amido, alkyl or alcox) acting as initiator group in the catalytic process.



**Figure 1:** Schlenk equilibrium between heteroleptic (left) and homoleptic (right) species.

Therefore, avoiding the Schlenk equilibrium is a challenge for synthetic chemists. This trend depends on metal centre, nature of group R or solvent.<sup>3</sup> The stability of the heteroleptic derivative decreases with the increase of the metal radius and the ionic nature of the complex because in this way the metal centre is less sterically protected. Usually the heteroleptic derivatives are stabilized with sterically demanding organic ligands (group R) avoiding the formation of  $\text{MR}_2$  by steric repulsion. Coordinating solvents like THF could prevent Schlenk-type ligand scrambling. The presence of these molecules in the metal centre coordination sphere increases the steric crowd around the metal and, in consequence, prevents the reaction with other molecules avoiding the formation of homoleptic species.

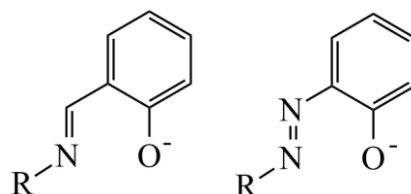
### 8.1.2 Catalysis with organometallic alkaline, alkaline-earth and zinc complexes.

Catalytic processes are desirable for chemical industry transformations. Usually transition metal complexes act as catalysts. Despite alkaline, alkaline-earth and zinc compounds are widely used in organic transformations, all these species are poorly used in catalytic reactions. Activated olefins and polar monomers polymerization,<sup>4</sup> hydroamination<sup>5</sup> or hydrosilylation<sup>6</sup> are some of the few examples of processes catalyzed by these complexes. Alkaline, alkaline-earth and zinc catalysts show some interesting features such as good price, low toxicity and biocompatible character.

Several ligands have been used in catalysis with different metal complexes. The iminophenoxide ligand (known as *hemisalen* ligand) has been used to prepare a wide variety of transition and main group metal



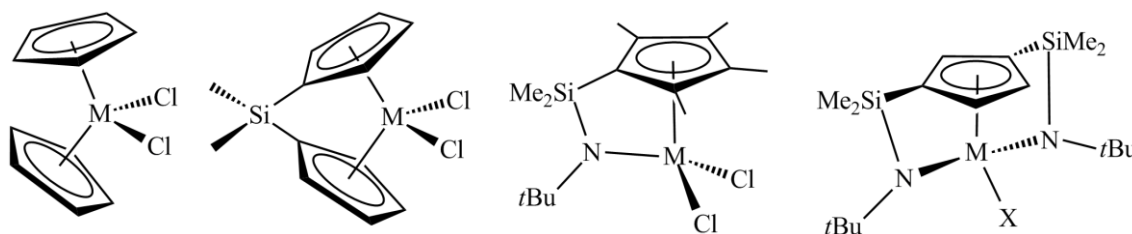
complexes.<sup>7</sup> A very successful application of these compounds is the polymerization of  $\alpha$ -olefins.<sup>8</sup> With this idea in mind and in order to change the electronic properties of the ligand we have developed alkaline, alkaline-earth and zinc complexes using this type of ligands where the imino group has been substituted by an azo group (figure 2).



**Figure 2:** iminophenoxide (left) and azophenoxide (right) ligands.

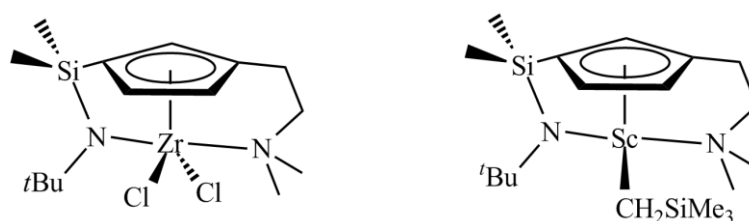
Complexes with the azophenoxide ligands are less known and only a few examples are reported as catalyst in  $\alpha$ -olefin polymerization.<sup>9</sup> Catalytic application of azophenoxide complexes of alkaline, alkaline-earth metal or zinc is limited to copolymerization of epoxides with carbon dioxide.<sup>10</sup>

In the other hand, cyclopentadienyl group (Cp) is one of the most employed ligand in organometallic chemistry. Transition metal complexes with this ligand has been massively used in  $\alpha$ -olefin polymerization.<sup>11</sup> Tuning the steric and electronic properties of Cp rings provoke a modification of the catalyst activity or selectivity. Well known examples of these modifications are *ansa*-metallocenes or constrained geometry catalysts (CGC, figure 3).



**Figure 3:** different types of cyclopentadienyl transition metal complexes used in  $\alpha$ -olefin polymerization.

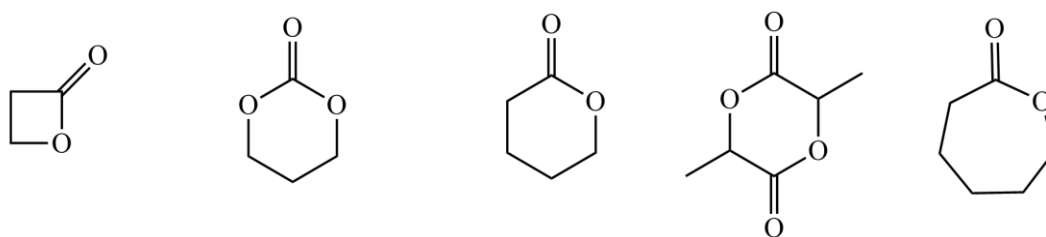
In our research group we have introduced a modification of CGC by incorporating an additional amido group to the cyclopentadienyl ring (figure 3, right). This compound show high activity in ethylene polymerization and ethylene/1-hexene copolymerization. With these results in mind we decided to expand this study to alkaline, alkaline-earth and zinc metals. In order to promote asymmetric reactions, we synthesized a proligand with two different neutral hemilabile donor groups attached to the cyclopentadienyl ring. This type of complex has been previously reported in literature with scandium and zirconium metal centers,<sup>12</sup> as shown in figure 4.



**Figure 4:** scandium and zirconium complexes with two different Cp-substituents, previously reported in bibliography.

### 8.1.3 Cyclic esters polymerizations.

Olefin-based polymers have been widely used in industry for several purposes. These materials have excellent mechanical and thermal properties and an extremely high durability. However, the disposal materials made with these compounds provoke some environmental problems. In addition, polyolefins are prepared from non renewable petroleum-based feedstocks. During the past two decades polyesters have emerged as alternative to the traditional olefin-based polymers. These materials present similar physical features to polyolefins. In addition, they are biodegradable, and in some cases, such as polylactide, they are prepared from renewable resources. Some monomers employed to prepare aliphatic polyesters are shown in figure 5.



**Figure 5:** some monomers used to prepare aliphatic polyesters.

The most convenient method to prepare polyesters is the ring opening polymerization (ROP) of cyclic esters. In this procedure a catalyst, usually a metal complex, is required to initiate the polymerization process. A plethora of main group and transition metal complexes acting as catalysts can be found in the literature<sup>13</sup> and in this context alkaline-earth metals and zinc derivatives are some of the most effective catalysts in ROP of cyclic esters.<sup>3c,14</sup> Due to its biodegradable and biocompatible properties, polylactide is employed in medical and pharmaceutical applications like drug carrier and temporary implants and sutures. In consequence, low toxic metal complexes are excellent candidates as catalysts in ROP of lactide. For this reason, we have synthesized and studied azonaphthoxide alkaline (Li, Na, K), alkaline-earth (Mg, Ca), zinc and heterometallic (Li/Mg) complexes and we have tested their catalytic performance in the ROP of lactide.

#### 8.1.4 Catalytic hydroamination.

Hydroamination of carbon-carbon multiple bonds is a convenient synthetic methodology to form new C–N bonds with high atom economy. By reaction of an amine with an olefin or an alkyne a new nitrogen-containing compound can be obtained. This method is useful to prepare N-heterocycles if both functional groups (amine and unsaturated bond) are present in the same substrate molecule. This reaction requires the presence of a catalyst in order to achieve good reaction rate in soft conditions. In the literature this reaction is described with group 3, 4 and lanthanide metal complexes as catalysts.<sup>15</sup>

Heterocycles and nitrogen-containing molecules are important in pharmaceutical industry. In this context, biocompatible metal-based catalysts are a good choice in order to reduce or minimize the purification steps and decrease the environment impact of the general process. Examples of magnesium, calcium or zinc complexes active as catalysts in hydroamination reactions can be also found in the literature.<sup>5</sup> Considering these precedents, we have developed magnesium, calcium and zinc complexes with chiral cyclopentadienyl ligands and checked their activity in intramolecular hydroamination reactions.

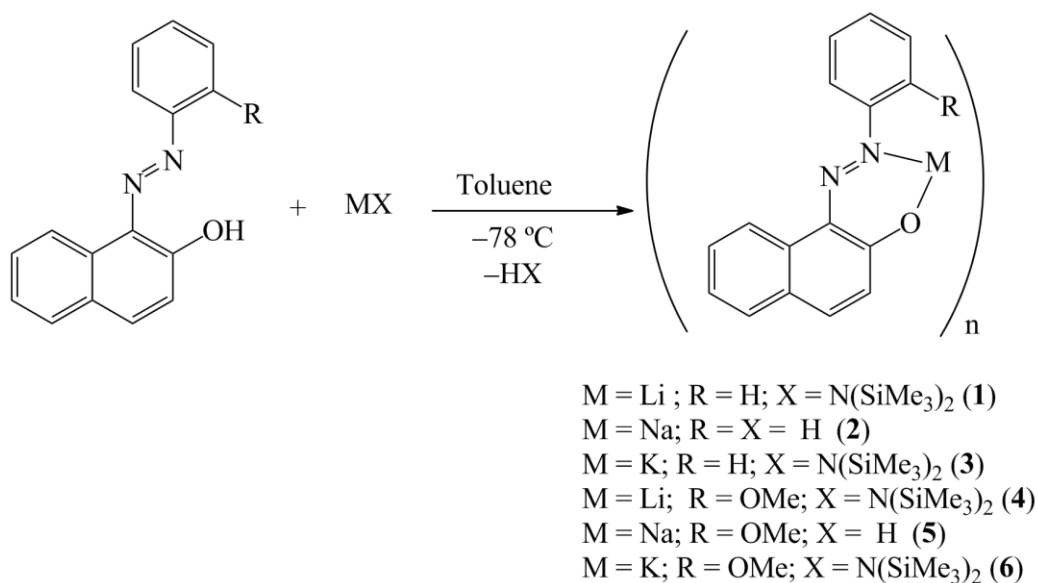
## 8.2 Results and discussion.

### 8.3 Synthesis of azonaphthoxide complexes.

#### 8.3.1 Synthesis of alkaline metal complexes

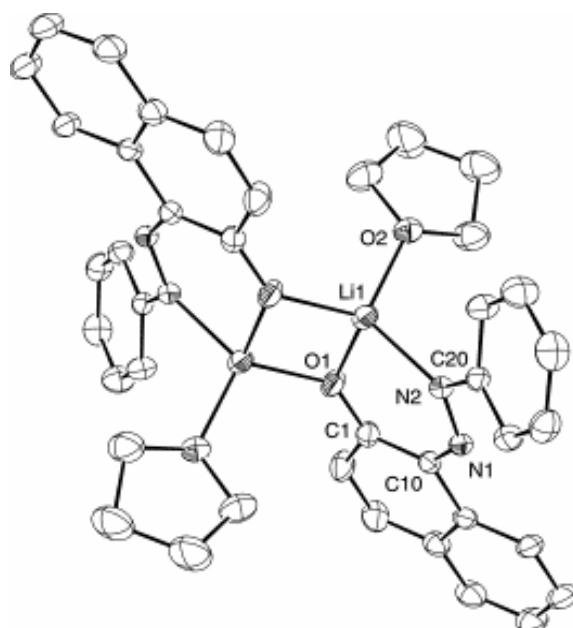
$[M\{\kappa^n\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_4\text{R))}\}]_m$  (R = H n = 2; M = Li (1), Na (2) and K (3). R = OMe n = 3; M = Li (4), Na (5) and K (6)).

Alkaline, alkaline-earth metal and zinc complexes employing phenylazonaphthoxide ligand were prepared in order to obtain efficient catalysts in ROP of lactide. Two different molecules were used as proligands, 2-HO(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)N=N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) and 2-HO(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)N=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(o-OCH<sub>3</sub>), which have an additional –OMe group. Alkaline metal complexes were prepared by reaction of the proligand with the adequate metal precursor, lithium or potassium bis(trimethylsilyl)amide or sodium hydride. These reactions were carried out in toluene at –78 °C as shown in scheme 1.

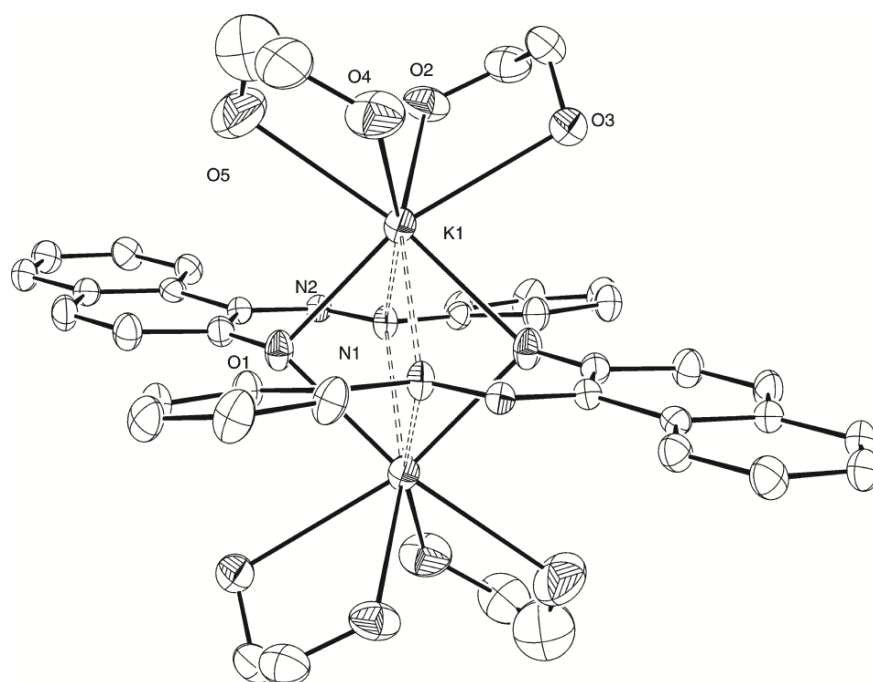


**Scheme 1:** synthesis of compounds **1-6**.

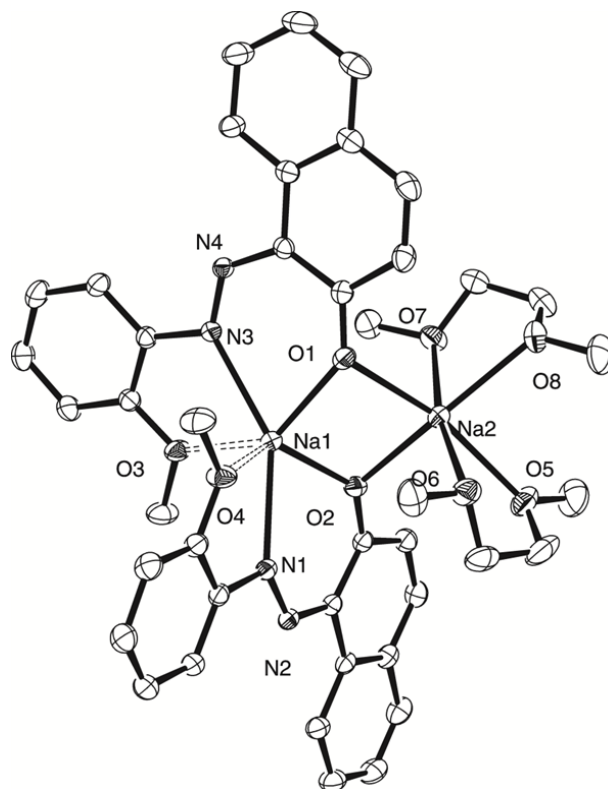
All complexes were characterized by elemental analysis and multinuclear NMR spectroscopy.  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC experiments were recorded for compounds **1-3**. In all cases the  $^{15}\text{N}$  chemical shift increases with the metal electropositive character. Except **3**, all complexes are insoluble in non-coordinating solvents. Compound **1** was crystallized in THF while crystals of **3** and **5** were obtained in DME. Solid state structures of  $[\text{Li}\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_5\text{))}\{C_4\text{H}_8\text{O}}\}]_2$  (**1**·THF) $_2$   $[\text{K}\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_5\text{))}\{C_4\text{H}_{10}\text{O}_2\}]_2$  (**3**·DME) $_2$  and  $[\text{Na}\{\mu^2, \kappa^3\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_4\text{)(o-OCH}_3\text{))}\}\text{Na}\{C_4\text{H}_{10}\text{O}_2\}]_2$  (**5**·DME) $_2$  could be obtained by X-ray crystallography (Figures 6, 7 and 8). In all cases dimeric structures were observed in solid state with solvent molecules coordinated to the corresponding metal centre.



**Figure 6:** ORTEP plot of compound (1·THF)<sub>2</sub>.



**Figure 7:** ORTEP plot of compound (3·DME)<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub> groups of DME molecules are omitted for clarity).

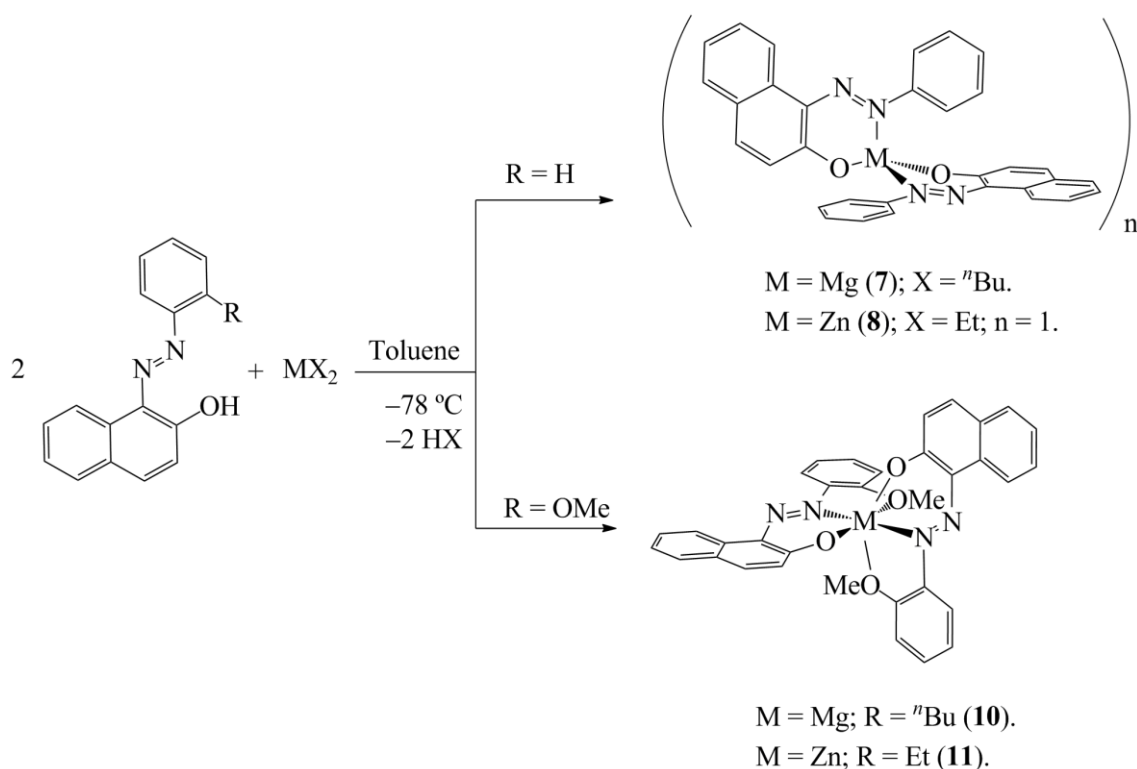


**Figure 8:** ORTEP plot of compound  $(5 \cdot \text{DME})_2$ .

The geometry around the metal centre depends on the metallic element. In lithium derivative  $(1 \cdot \text{THF})_2$  a distorted tetrahedral geometry is found, while in potassium and sodium complexes  $(3 \cdot \text{DME})_2$  and  $(5 \cdot \text{DME})_2$  the geometry around the metal atoms are distorted cubic and octahedral respectively. In solid state the two sodium atoms in  $(5 \cdot \text{DME})_2$  are non-equivalent. One of them (Na1 in Figure 8) is bonded to two ligands and the other (Na2 in Figure 8) is bonded to two DME molecules.

### 8.3.2 Synthesis of alkaline-earth and zinc complexes $[\text{M}\{\kappa^n\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_4\text{R)})}_2\}_n]$ ( $\text{R} = \text{H}$ $n = 2$ ; $\text{M} = \text{Mg}$ (7), $\text{Zn}$ (8) and $\text{Ca}$ (9); $\text{R} = \text{OMe}$ $n = 3$ ; $\text{M} = \text{Mg}$ (10), $\text{Zn}$ (11) and $\text{Ca}$ (12)).

Magnesium and zinc complexes  $[\text{M}\{\kappa^n\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6\text{)N=N(C}_6\text{H}_4\text{R)})}_2\}_n]$  ( $\text{R} = \text{H}$   $n = 2$ ;  $\text{M} = \text{Mg}$  (7),  $\text{Zn}$  (8);  $\text{R} = \text{OMe}$   $n = 3$ ;  $\text{M} = \text{Mg}$  (10),  $\text{Zn}$  (11)) could be obtained by treating the corresponding proligand with an adequate metal alkyl precursor in 2:1 ratio. Reactions were performed in toluene at  $-78^\circ\text{C}$  as shown in scheme 2.

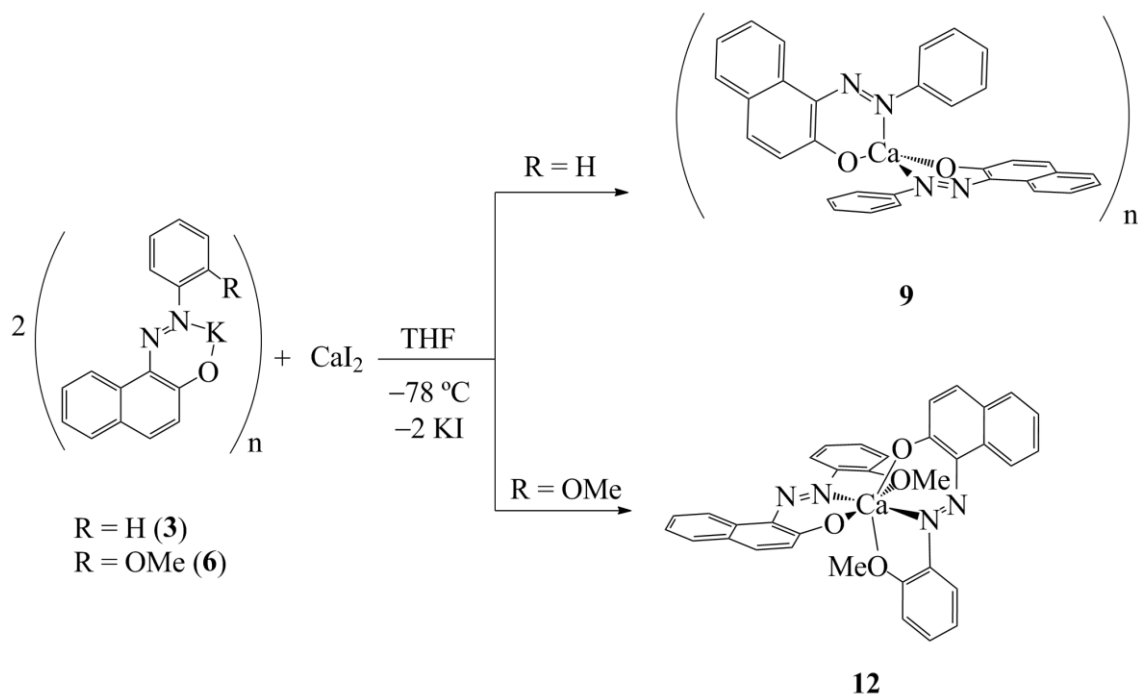


**Scheme 2:** synthesis of compounds **7**, **8**, **10** and **11**.

However, calcium complexes  $[\text{Ca}\{\kappa^n\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_4\text{R))}\}_2]_m$  ( $R = \text{H}$   $n = 2$  (**9**);  $R = \text{OMe}$   $n = 3$  (**12**)) were prepared by metathesis reaction between the potassium derivative **3** or **6** and calcium iodide in THF as solvent, according to scheme 3.

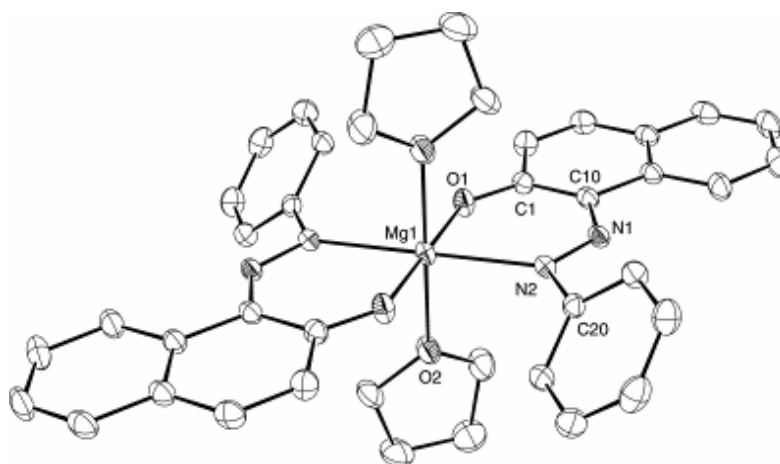
Preparation of complexes **7-12** was confirmed by multinuclear NMR spectroscopy and elemental analysis. As observed for alkaline metal complexes **1-3**,  $^{15}\text{N}$ -NMR chemical shift increases with the electropositive character of the metal centre. In presence of donor solvents, such as THF, magnesium complex **7** coordinates two molecules of solvent to yield  $[\text{Mg}\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_5)\text{)}\}_2(\text{THF})_2]$  (**7·2THF**).





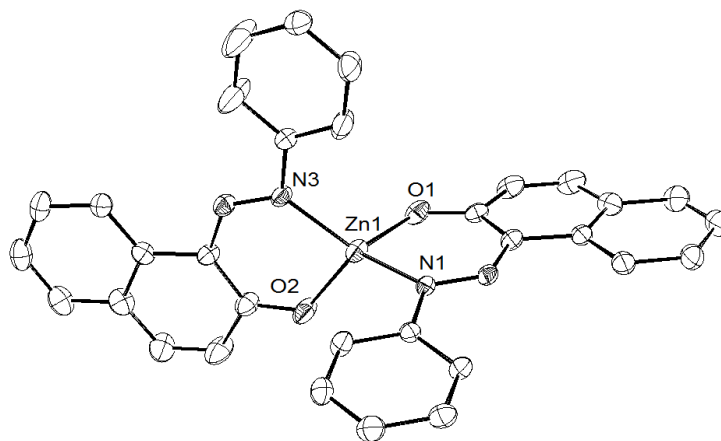
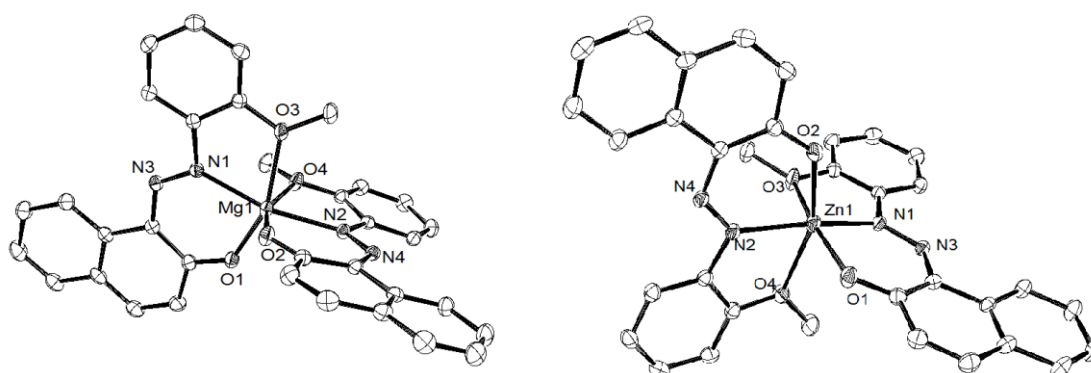
**Scheme 3:** synthesis of calcium complexes **9** and **12**.

The structure in solid state of complex **7·2THF** shows that the THF molecules occupy the axial positions while azonaphthoxide ligands occupy the equatorial positions (Figure 9).



**Figure 9:** ORTEP plot of compound **7·2THF**.

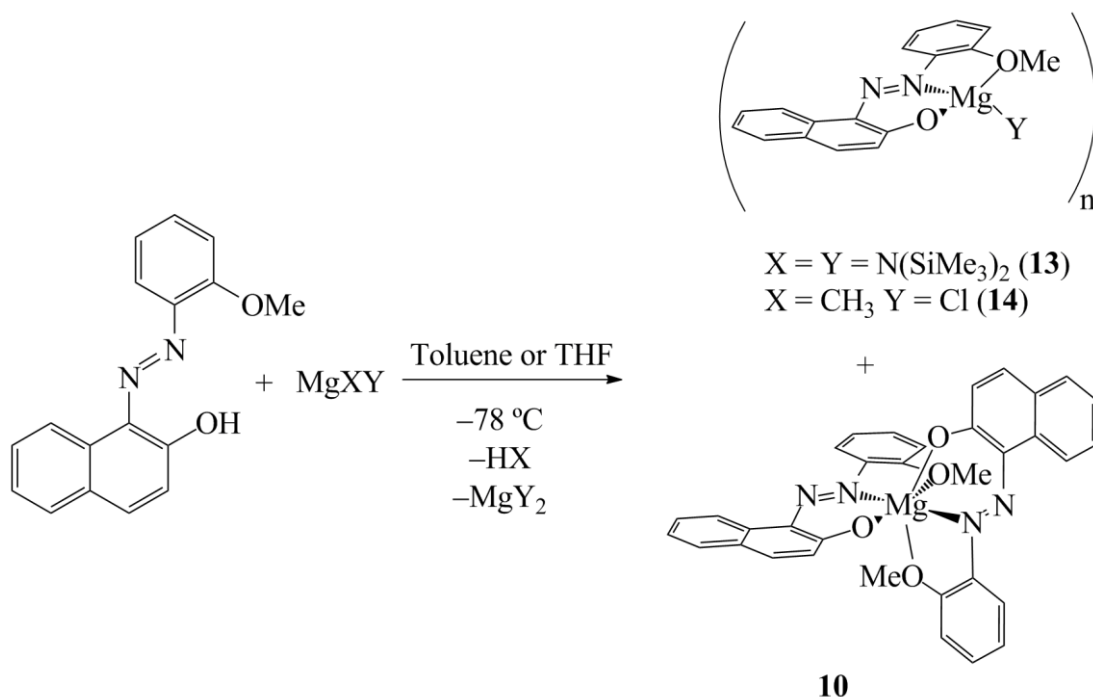
In the zinc derivative **8** the metal centre is coordinated to two ligands in a distorted tetrahedral geometry (Figure 10) while in **10** and **11** the environment around metal is octahedral in both cases, as depicted in figure 11.

Figure 10: ORTEP plot of **8**.Figure 11: ORTEP plot of **10** (left) and **11** (right).

### 8.3.3 Synthesis of magnesium heteroleptic derivatives [Mg{ $\kappa^3$ -(2-O(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)N=N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(o-OCH<sub>3</sub>))}Y] (Y = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**13**) and Y = Cl (**14**)).

A mixture of **10**, the starting metal complex Mg[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> and [Mg{ $\kappa^3$ -(2-O(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)N=N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(o-OCH<sub>3</sub>))}N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**) is obtained when reaction between HO(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)N=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(o-OCH<sub>3</sub>) and Mg[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> is conducted in a 1:1 molar ratio, in toluene and -78 °C. This behaviour is also observed when the reaction is carried out with MgClMe instead of Mg[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>. Both reactions are shown in scheme 4. These results are attributed to the Schlenk-type ligand redistribution process. Heteroleptic complexes **13** and **14** are unstable

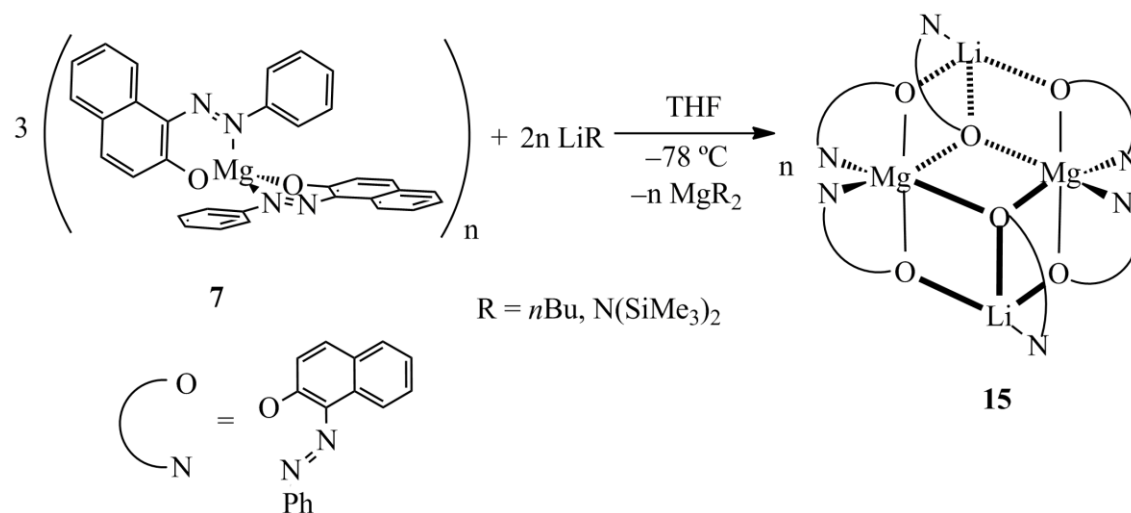
against Schlenk equilibrium, yielding the corresponding homoleptic derivatives **10** and  $\text{MgY}_2$  ( $\text{Y} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  and  $\text{Cl}$ ). In consequence, **13** and **14** could be only detected by  $^1\text{H}$ -NMR.



**Scheme 4:** formation of heteroleptic derivatives **13** and **14**.

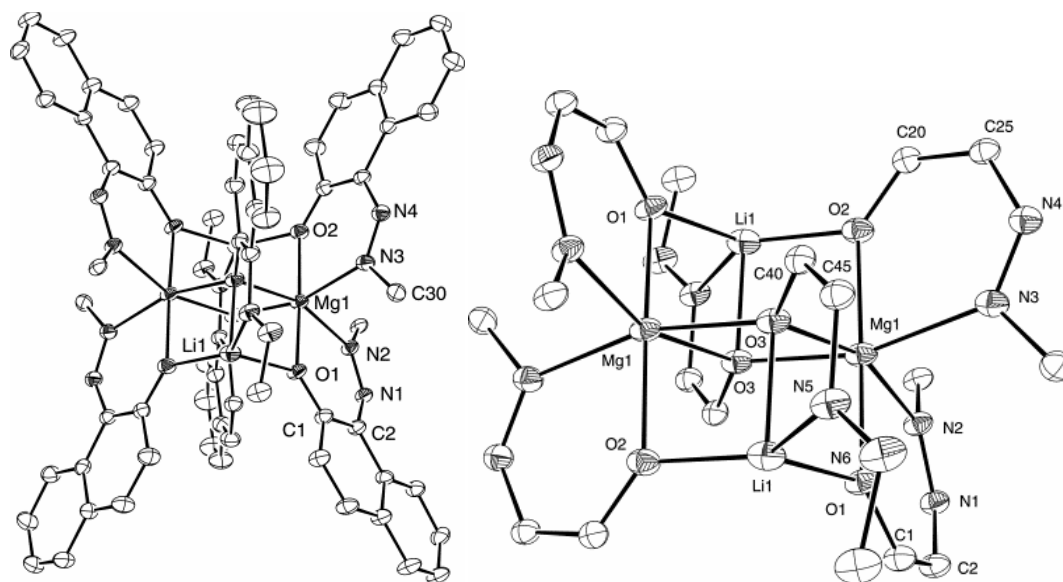
### 8.3.4 Synthesis of lithium and magnesium heterobimetallic complex $[\text{Li}_2\text{Mg}_2\{\kappa^2\text{-(2-O}(\text{C}_{10}\text{H}_6)\text{N}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\}_6]$ (**15**).

The lithium and magnesium heterobimetallic derivative  $[\text{Li}_2\text{Mg}_2\{\kappa^2\text{-(2-O}(\text{C}_{10}\text{H}_6)\text{N}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\}_6]$  (**15**) was prepared by reaction of compound **7** and  $\text{LiR}$  ( $\text{R} = n\text{Bu}$  or  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) in THF as solvent in 3:2 molar ratio, as shown in scheme 5. One equivalent of  $\text{MgR}_2$  was formed as byproduct.



**Scheme 5:** synthesis of compound **15**.

Complex **15** was characterized by elemental analysis,  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy and X-ray diffraction studies. The geometry of **15** in solid state could be described as two truncated cubes that share one of its sides (Figure 12).  $^1\text{H}$ -DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy),  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR studies suggest that **15** presents this structure both in solid state and solution.

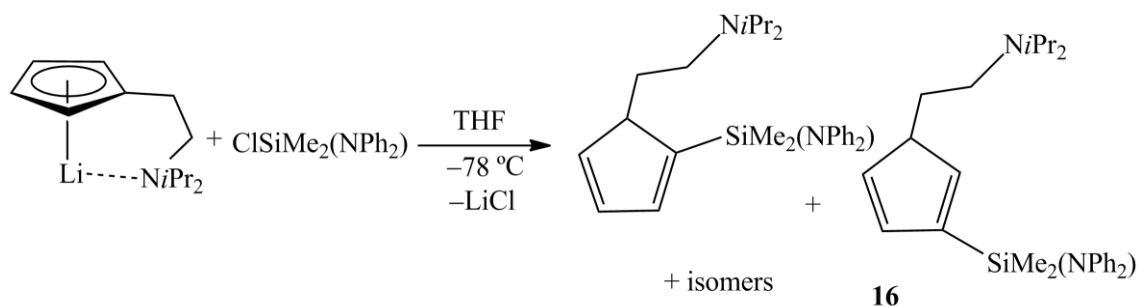


**Figure 12:** two different views of ORTEP plot of compound **15**.

## 8.4 Synthesis of double functionalized cyclopentadienyl complexes.

### 8.4.1 Synthesis of proligand $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)]$ (**16**).

The double functionalized cyclopentadienyl proligand  $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)]$  was prepared by reaction of lithium salt  $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)]^{16}$  and  $\text{ClSiMe}_2(\text{NPh}_2)^{17}$  in THF at  $-78^\circ\text{C}$  as described in scheme 6.

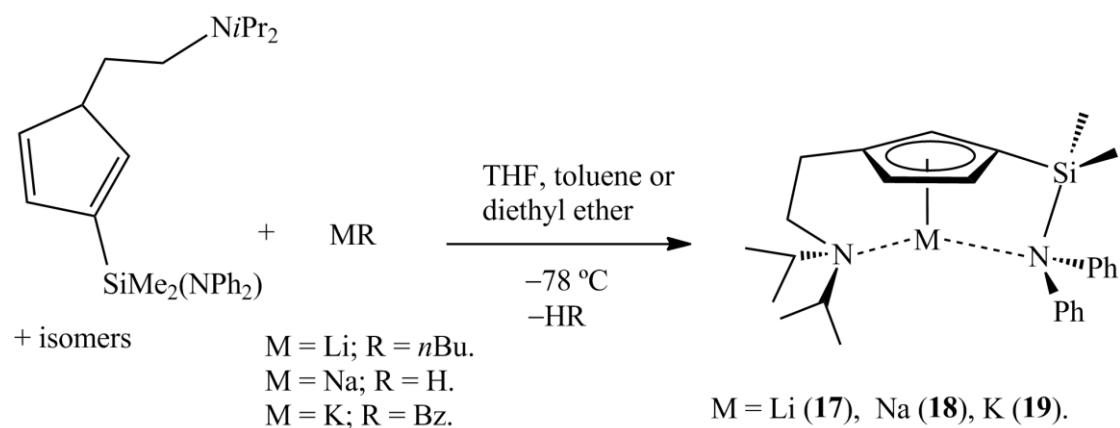


**Scheme 6:** synthesis of proligand **16**.

After workup, **16** was obtained as a yellow oil. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra show that the compound is isolated as a mixture of isomers due to sigmatropic rearrangements.

### 8.4.2 Synthesis of alkaline metal complexes $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}]$ ( $\text{M} = \text{Li}$ (**17**), $\text{Na}$ (**18**) and $\text{K}$ (**19**)).

Lithium, sodium and potassium derivatives were prepared by reaction between ligand precursor **16** and an appropriate metallic reagent.  $\text{Li}^+\text{Bu}$ ,  $\text{NaH}$  and  $\text{KBz}$  were employed respectively as metal precursors. These reactions are summarized in scheme 7.



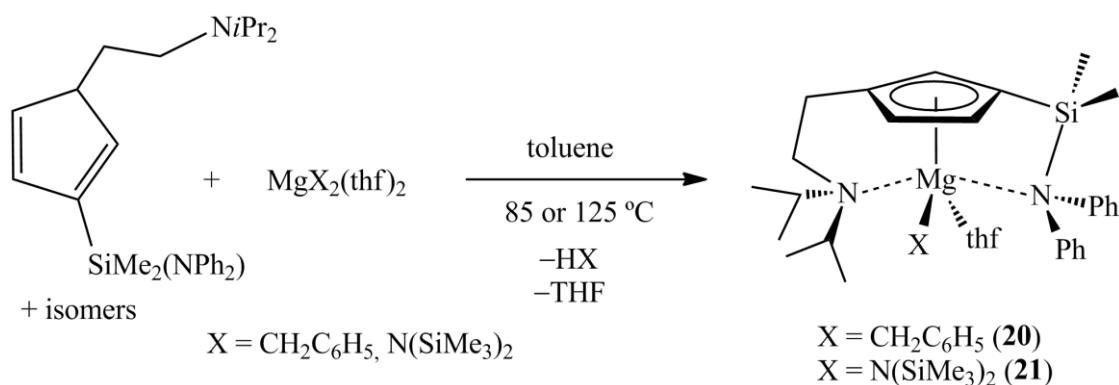
**Scheme 7:** synthesis of **17**, **18** and **19**.

Formation of compounds **17-19** were confirmed by multinuclear NMR spectroscopy and elemental analysis and in these three cases, the 1,3 isomer was obtained. In the presence of donor solvents, such as deuterated pyridine, these compounds form separated ion pairs  $[\text{M}(\text{py})_n]^+ [\text{C}_5\text{H}_3^{\text{NiPr}, \text{NPh}}]^-$  ( $\text{M} = \text{Li, Na, K}$ ).

#### 8.4.3 Synthesis of neutral magnesium derivatives

$[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}\text{X}(\text{thf})]$  ( $\text{X} = \text{Bz}$ , **(20)** and  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  **(21)**).

Heteroleptic magnesium derivatives  $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}\text{X}(\text{thf})]$  ( $\text{X} = \text{Bz}$ , **(20)** and  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  **(21)**) could be synthesized by treating the proligand **16** with the corresponding magnesium starting reagent  $\text{MgX}_2(\text{thf})_2$  ( $\text{X} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , and  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ). Both reactions were carried out in toluene at 85 or 125 °C respectively, as depicted in scheme 8.

Scheme 8: synthesis of **20** and **21**.

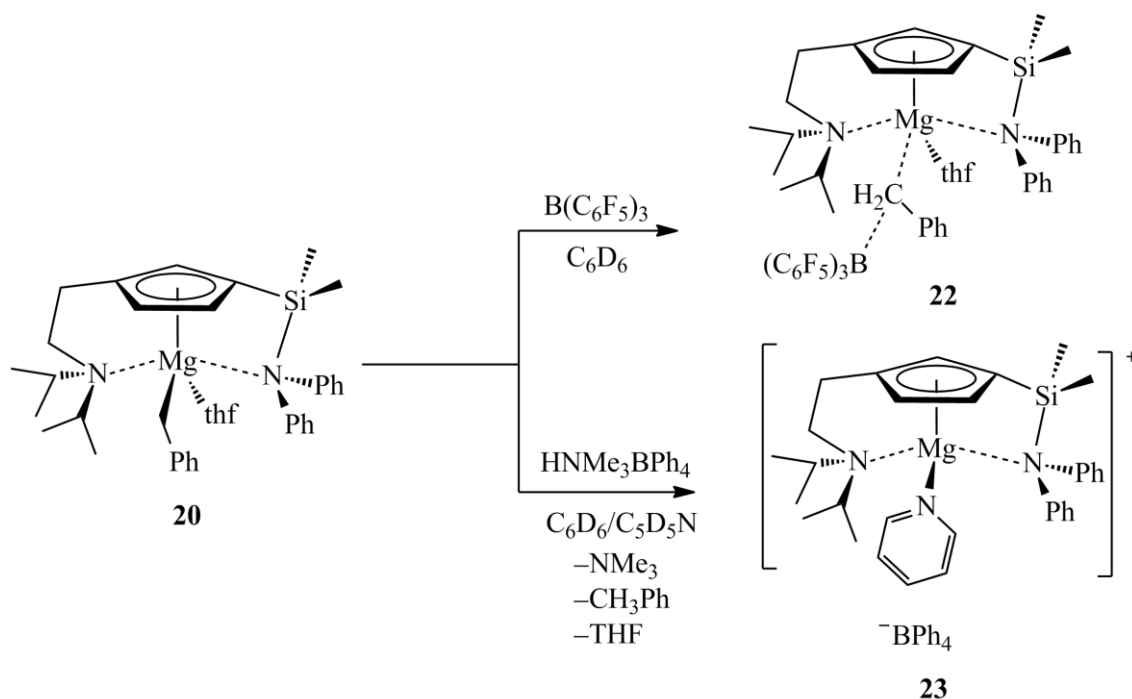
Complex **21** could also be prepared by reaction between **20** and  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  in toluene at 85 °C. The synthesis of the heteroleptic derivatives **20** and **21** was confirmed by multinuclear NMR spectroscopy. The  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC and HSQC spectra demonstrated the formation of the 1,3 substituted cyclopentadienyl derivatives. According to  $^1\text{H}$ -DOSY spectrum, in the magnesium compound **20**, there is an equilibrium between the complex with coordinated THF and the complex without THF.

#### 8.4.4 Synthesis of cationic magnesium derivatives

$[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}][\text{BzB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (**22**)  
and  $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}][\text{BPh}_4]$  (**23**).

Treating compound **20** with  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  or the ammonium salt  $\text{HNMe}_3\text{BPh}_4$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  yields the cationic complexes  $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}][\text{BzB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (**22**) and  $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}][\text{BPh}_4]$  (**23**) respectively, as shown in scheme 9.

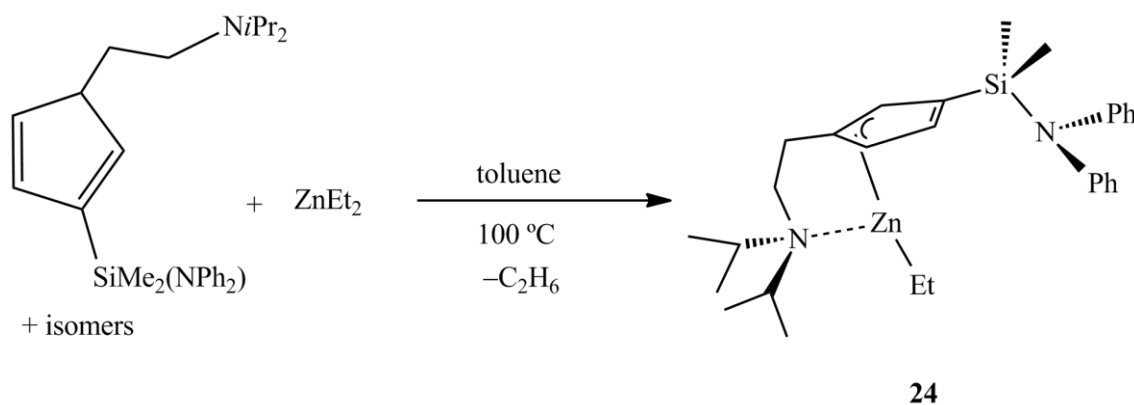
According to the differences of chemical shifts in the  $^{19}\text{F}$ -NMR spectrum between *meta* and *para* fluorine atoms of the  $\text{C}_6\text{F}_5$  groups, **22** could be described as a contact ion pair, while **23** is a separated ion pair.



**Scheme 9:** synthesis of cationic species **22** and **23**.

#### 8.4.5 Synthesis of neutral zinc derivative $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}\text{Et}]$ (**24**).

Neutral zinc derivative  $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}\text{Et}]$  **24** was prepared following the same procedure described for magnesium **20**. Reaction between the ligand precursor **16** and  $\text{ZnEt}_2$  in toluene at 100 °C yields **24** as shown in scheme 10.



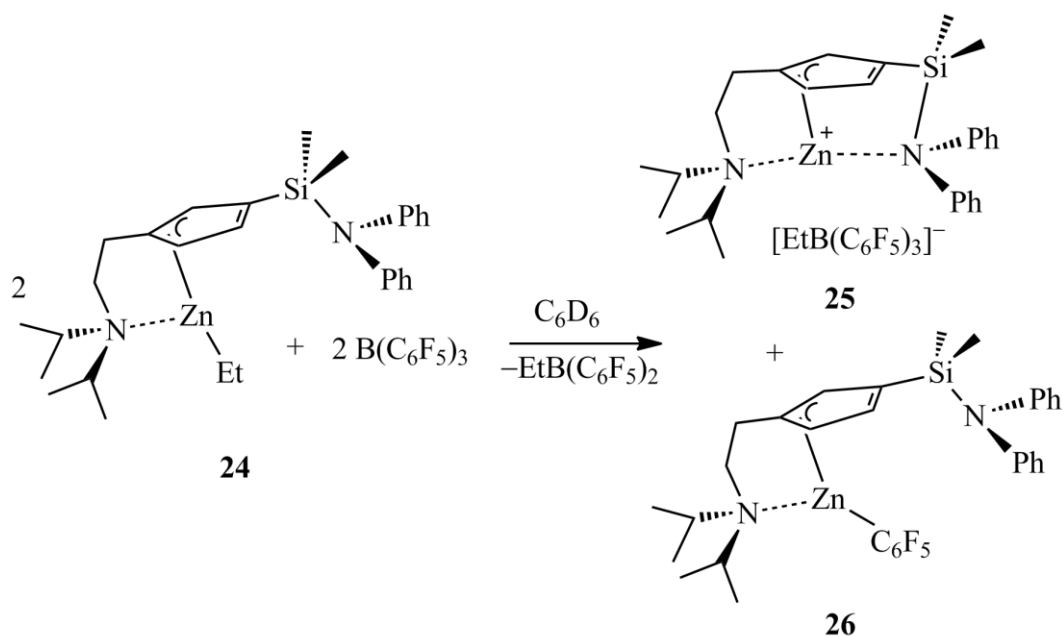
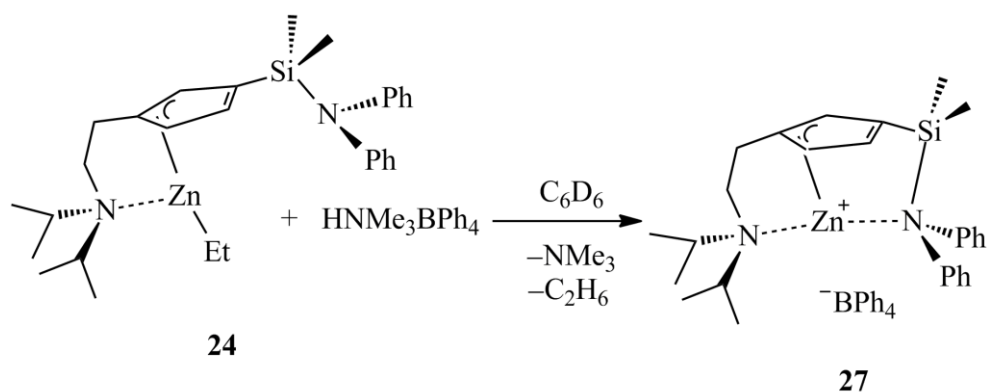
**Scheme 10:** synthesis of zinc derivative **24**.



According to  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC and HSQC spectra, the hemilabile groups of the cyclopentadienyl ring in **24** are in a 1,3 disposition. In contrast to the behaviour observed for magnesium complexes, in the zinc derivative **24** only three of the carbon atoms of the cyclopentadienyl ring are attached to the metal centre. This feature was confirmed by the chemical shifts of the carbon atoms in the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum. In a VT  $^1\text{H}$ -NMR experiment carried out to study the amine coordination of the pendant groups to the metal centre only the isopropyl group signals change the chemical shifts, suggesting that the diphenylamino group remains uncoordinated to metal centre.

#### 8.4.6 Synthesis of cationic zinc derivatives $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}][\text{X}]$ (X = EtB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**25**), BPh<sub>4</sub> (**27**)).

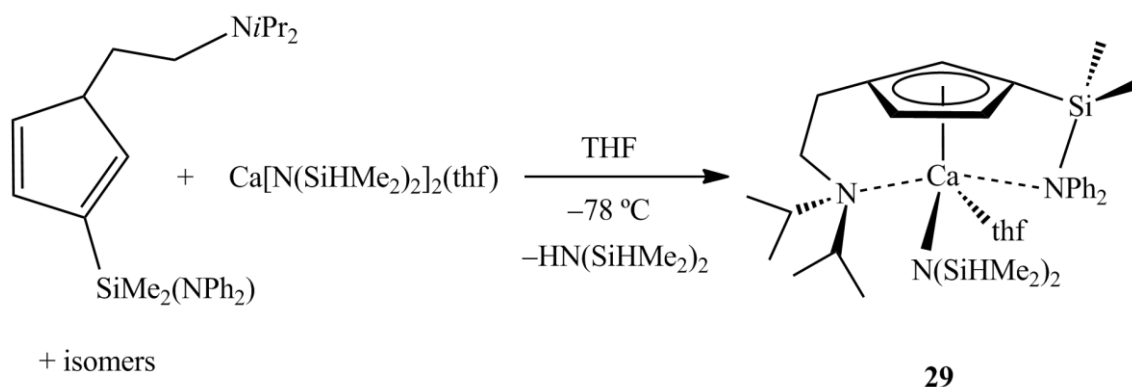
Cationic zinc derivatives  $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}][\text{X}]$  (X = EtB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**25**), BPh<sub>4</sub> (**27**)) were prepared following the same synthetic procedure employed in the corresponding magnesium **22** and **23** complexes. Treating **24** with B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> or HNMe<sub>3</sub>BPh<sub>4</sub> in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> yields **25** and **27** respectively, as depicted in schemes 11 and 12. The neutral derivative  $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}(\text{C}_6\text{F}_5)]$  **26** is formed from **25**, by transfer of (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sup>−</sup> group to the metal centre. By contrast, **27** remains stable in deuterated benzene during several days.

Scheme 11: formation of **25** and **26**.Scheme 12: formation of **27**.

According to the carbon atoms chemical shifts of the cyclopentadienyl ring in the three complexes **25**, **26** and **27** only three of the carbon atoms are connected to the metal centre in a  $\eta^3$  disposition.

**8.4.7 Synthesis of calcium compounds**  $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}_2]$  (**28**) and  $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}\{\text{N(SiHMe}_2\text{)}_2\}\text{(thf)}]$  (**29**).

Reaction between the proligand **16** and  $\text{Ca}[\text{N(SiMe}_3\text{)}_2]_2(\text{thf})_2$  in 1:1 molar ratio yields the homoleptic derivative  $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}_2]$  (**28**) as a mixture of the resultant isomers because of the planar chirality of the Cp ring. This result was attributed to Schlenk-type ligand redistribution. Initially the heteroleptic  $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}\{\text{N(SiMe}_3\text{)}_2\}]$  compound could be formed but the subsequent ligand distribution affords  $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}_2]$  (*rac* and *meso*-**28**) and unreacted  $\text{Ca}[\text{N(SiMe}_3\text{)}_2]_2(\text{thf})_2$ . However, changing calcium starting reagent  $\text{Ca}[\text{N(SiMe}_3\text{)}_2]_2(\text{thf})_2$  for  $\text{Ca}[\text{N(SiHMe}_2\text{)}_2]_2(\text{thf})$  the heteroleptic  $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}\{\text{N(SiHMe}_2\text{)}_2\}\text{(thf)}]$  (**29**) could be isolated. This trend is explained by a  $\beta$ -agostic interaction between the hydrogen atom of the SiH moiety and the calcium atom. Complex **29** is only stable in solution in the presence of coordinating solvents such as THF. Synthesis of **29** is shown in scheme 13.



**Scheme 13:** synthesis of **29**.

Complex **29** was characterized by multinuclear NMR spectroscopy and elemental analysis. According to  $^1\text{H}$ -DOSY spectrum complex **29** coordinates one molecule of THF in solution.

## 8.5 L and *rac*-Lactide polymerization.

In the introduction section we have commented that alkaline, alkaline-earth metal and zinc complexes are efficient catalyst in cyclic esters polymerization. With these results in mind we have checked the activity of alkali metal complexes  $[M\{\kappa^n\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_4\text{R))}\}]_m$  ( $R = H$   $n = 2$ ;  $M = \text{Li}$  (**1**),  $\text{Na}$  (**2**) and  $\text{K}$  (**3**).  $R = \text{OMe}$   $n = 3$ ;  $M = \text{Li}$  (**4**),  $\text{Na}$  (**5**) and  $\text{K}$  (**6**)), alkaline-earth metal  $[M\{\kappa^n\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_4\text{R))}\}_2]_m$  ( $R = H$   $n = 2$ ;  $M = \text{Mg}$  (**7**),  $\text{Zn}$  (**8**) and  $\text{Ca}$  (**9**).  $R = \text{OMe}$   $n = 3$ ;  $M = \text{Mg}$  (**10**),  $\text{Zn}$  (**11**) and  $\text{Ca}$  (**12**)) and the heterobimetallic  $[\text{Li}_2\text{Mg}_2\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_5)\}_6]$  (**15**) in lactide polymerization. All complexes studied are active in presence of benzyl alcohol as coinitiator. Catalytic conditions such as solvent, temperature, presence of coinitiator or nature of catalyst have been systematically studied.

Catalytic activity strongly depends on the metal centre. In our experimental work, it has been demonstrated that alkaline metal complexes **1-6** are more active than alkaline-earth metal and zinc derivatives **7-12** while intermediate activity is observed for the heterobimetallic derivative **15**. For a determined ligand set, the activity increases with the atomic radius and electropositive character of the metal. This could be explained by the more Lewis acidity of the metal centre. Catalytic activity decreases with the coordination number of the metal centre. Complexes stabilized with 1-(2'-methoxy-phenylazo)-2-naphthoxy ligand are less active than derivatives with 1-phenylazo-2-naphthoxy ligand. In this context, catalytic activity also decreases in presence of coordinating molecules like THF or DME. By contrast, they offer better control over polymerization process, like lower PDI or better molecular weight control. These complexes are more active when polymerization studies were carried out in non-coordinating solvents, such as toluene or methylene dichloride. Alkaline metal complexes **1-6** and the heterobimetallic **15** are also active in absence of benzyl alcohol as coinitiator and under these conditions cyclic polymers were obtained.

Alkaline metal **1-6** and the heterobimetallic **15** complexes also differ from alkaline-earth and zinc **7-12** derivatives in the mechanism followed during the polymerization process. Stoichiometric reactions between

catalyst, monomer and benzyl alcohol suggest that **1-6** and **15** follow an activated monomer mechanism while **7-12** react under a coordination-insertion mechanism assisted by the ligand.

## 8.6 Intramolecular hydroamination reactions.

Alkaline, alkaline-earth metal and zinc complexes are also active in hydroamination processes.<sup>5a-d,5f-h,18</sup> In this context, we have checked the activity of magnesium, calcium and zinc doubly functionalized cyclopentadienyl complexes  $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}X(\text{thf})]$  ( $M = \text{Mg}$ ,  $X = \text{Bz}$ , (**20**) and  $\text{N(SiMe}_3\text{)}_2$  (**21**);  $M = \text{Ca}$ ,  $X = \text{N(SiHMe}_2\text{)}_2$  (**29**)),  $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}][X]$  ( $X = \text{BzB(C}_6\text{F}_5\text{)}_3$  (**22**) and  $X = \text{BPh}_4$  (**23**)),  $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}\text{Et}]$  (**24**) and  $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}][X]$  ( $X = \text{EtB(C}_6\text{F}_5\text{)}_3$  (**25**),  $\text{BPh}_4$  (**27**)) as catalysts in the intramolecular hydroamination reaction. In contrast with lactide polymerization, alkaline metal complexes  $[M\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}]$  ( $M = \text{Li}$  (**17**),  $\text{Na}$  (**18**) and  $\text{K}$  (**19**)) are totally inactive under the studied conditions. Reaction parameters with the rest of catalysts like temperature, catalyst loading, substrate and catalyst nature have been studied.

For all catalytic experiments, the activity increases with the steric bulk of substrate substituents (Thorpe-Ingold effect). As observed in the lactide polymerization, catalytic activity depends on metal centre following the trend,  $[\text{Mg}] > [\text{Ca}] > [\text{Zn}]$ . Nevertheless, in literature it has been described that the activity increases with the electropositive character of the metal centre.<sup>5b,5e,5f,18c,19</sup> This trend could be explained by deactivation pathways observed in the calcium complex **29**. When **29** and the substrate were mixed in stoichiometric amounts, the Schlenk-type ligand redistribution is observed, yielding **28** that is totally inactive in hydroamination reactions. In addition, the  $-\text{N(SiHMe}_2\text{)}_2$  group of **29** and the substrate react by Si–N dehydrocoupling. This process totally deactivates the catalytic activity of **29**.

The catalytic activity also depends on the nature of the active site. The neutral magnesium complexes **20** and **21** are more active than the cationic

complex **23**, while the contact ion pair complex **22** shows no activity. For zinc complexes, only the cationic **27** derivative shows activity, while the neutral **24** and the cationic complex **25** are totally inactive in hydroamination reactions.

Kinetic measurements are a useful tool to determine the mechanism followed by the catalyst in hydroamination reactions. Usually, insertion of the olefin into M–N bond is the rate-determining step. In this context, different mechanism implies different kinetic behaviour. When neutral magnesium complex **20** is used as catalyst, the reaction rate only depends on the catalyst concentration. Despite zero-order dependence on substrate concentration, catalyst suffers from inhibition at high concentrations of aminoalkene. These observations are in agreement with a mechanism in which the insertion of the polarized olefin into the M–N  $\sigma$ -bond is the rate-determining step. At high aminoalkene concentrations, olefin can be displaced from metal coordination sphere by the substrate amino groups. As result, we observe lower reaction rates.

When the cationic magnesium derivative **23** is employed as catalyst, a different kinetic behaviour is observed. Hydroamination reaction occurs with a second order dependence on substrate concentration. This suggests that **23** follows a different mechanism to that observed for **20**. No hydroamination was detected when **23** and the substrate were mixed in a stoichiometric molar ratio. Reaction only takes place when two or more equivalents of aminoalkene are added. From these results, a hydroamination reaction assisted by a second substrate molecule is proposed as mechanism. During the rate-determining reaction the insertion and M–C aminolysis occurs at the same time, forming a six-membered metallacycle in the transition state.

## 8.7 Conclusions.

The experimental results found in this Thesis could be summarized in the following conclusions:

1. Phenylazonaphthol molecules 2-HO(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)N=N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) and 2-HO(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)N=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(o-OCH<sub>3</sub>) can be employed as proligand in order to prepare alkaline, alkaline-earth metal and zinc complexes.
  - a. Alkaline metal complexes [M{κ<sup>n</sup>-(2-O(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)N=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R))}]<sub>m</sub> (R = H n = 2; M = Li (**1**), Na (**2**) and K (**3**); R = OMe n = 3; M = Li (**4**), Na (**5**) and K (**6**)) have been prepared by acid-base reaction employing a proper metallic starting reagent (lithium or potassium bis(trimethylsilyl)amide and sodium hydride).
  - b. **1-6** complexes are insoluble in non-coordinating solvents. In the presence of donor solvents, such as THF or DME **1**, **3** and **5** crystallize as dimers, forming [Li{κ<sup>2</sup>-(2-O(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)N=N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))}{C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O}]<sub>2</sub> (**1·THF**)<sub>2</sub> [K{κ<sup>2</sup>-(2-O(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)N=N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))}{C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**3·DME**)<sub>2</sub> and [Na{μ<sup>2</sup>,κ<sup>3</sup>-(2-O(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)N=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(o-OCH<sub>3</sub>))}Na{C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**5·DME**)<sub>2</sub>.
2. Magnesium and zinc complexes can be prepared by acid-base reaction between the corresponding proligand and Mg<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub> or ZnEt<sub>2</sub> yielding [M{κ<sup>n</sup>-(2-O(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)N=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R))}]<sub>2m</sub> (R = H n = 2; M = Mg (**7**), Zn (**8**); R = OMe n = 3; M = Mg (**10**), Zn (**11**)). By contrast, calcium derivatives [Ca{κ<sup>n</sup>-(2-O(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)N=N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R))}]<sub>2m</sub> (R = H n = 2 (**9**); R = OMe n = 3 (**12**)) were synthesized by metathesis reaction between potassium complexes **3** or **6** and CaI<sub>2</sub>.
  - a. In the presence of THF, magnesium complex **7** coordinates solvent molecules to form [Mg{κ<sup>2</sup>-(2-O(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)N=N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>}] (**7·2THF**) while the crystal structure of zinc derivative **8** shows a tetrahedral environment around the metal centre. Compounds **10** and **11** in the solid state present the same molecular structure, exhibiting an octahedral arrangement around the metal centre with a *mer* relative ligands disposition.

3. Homoleptic magnesium derivatives  $[\text{Mg}\{\kappa^3\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_5)\text{(o-OCH}_3\text{))}\}\text{Y}]$  ( $\text{Y} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  (**13**) and  $\text{Y} = \text{Cl}$  (**14**)) are unstable against Schlenk equilibrium and could not be isolated. In solution, both complexes form homoleptic **10** and  $\text{MgY}_2$  ( $\text{Y} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  and  $\text{Cl}$ ).
4. Lithium and magnesium heterobimetallic complex  $[\text{Li}_2\text{Mg}_2\{\kappa^2\text{-(2-O(C}_{10}\text{H}_6)\text{N=N(C}_6\text{H}_5)\}\}_6]$  (**15**) can be synthesized by treating **7** with  $\text{LiR}$  ( $\text{R} = n\text{Bu}$  or  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) in 3:2 molar ratio. The structure in solid state of **15** can be described as two truncated cubes sharing one of the sides.
5. Ligand precursor  $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)]$  (**16**) was prepared by reaction between lithium derivative  $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)]$  and  $\text{ClSiMe}_2(\text{NPh}_2)$  and was isolated as a complex mixture of isomers.
  - a. Alkali metal complexes  $[\text{M}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}]$  ( $\text{M} = \text{Li}$  (**17**),  $\text{Na}$  (**18**) and  $\text{K}$  (**19**)) can be prepared by reaction of ligand precursor **16** and the appropriate starting reagent ( $\text{Li}n\text{Bu}$ ,  $\text{NaH}$  or  $\text{KBz}$ ). In the presence of donor solvents these compounds form separated ion pairs  $[\text{M}(\text{py})_n]^+[\text{C}_5\text{H}_3^{\text{NiPr,NPh}}]^-$  ( $\text{M} = \text{Li, Na, K}$ ).
6. Magnesium derivatives  $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}\text{X}(\text{thf})]$  ( $\text{X} = \text{Bz}$ , (**20**) and  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  (**21**)) can be synthesized by reaction of **16** with the corresponding magnesium starting reagent  $\text{MgX}_2(\text{thf})_2$  ( $\text{X} = \text{Bz}$ , and  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ). In both cases 1,3 isomer was isolated. The complexes **20** and **21** are stable against Schlenk-type ligand redistribution even at high temperatures.
  - a. Cationic species  $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}][\text{BzB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (**22**) and  $[\text{Mg}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2)(\text{SiMe}_2\text{NPh}_2)\}][\text{BPh}_4]$  (**23**) could be prepared by treating compound **20** with  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  or ammonium salt  $\text{HNMe}_3\text{BPh}_4$  respectively. The compound **22** forms a contact ion pair, according to  $^{19}\text{F}$ -NMR spectrum.



7. Zinc derivative  $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}\text{Et}]$  (**24**) was synthesized by reaction between proligand **16** and  $\text{ZnEt}_2$ . In contrast with magnesium derivatives **20** and **21**, in **24** only three carbon atoms of the cyclopentadienyl ring are linked to the metal centre. In addition, variable temperature  $^1\text{H-NMR}$  experiments suggest that  $\text{NPh}_2$  group is not coordinated to the metal centre.
  - a. As observed for magnesium derivatives, cationic complexes  $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}][\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{EtB(C}_6\text{F}_5)_3$  (**25**),  $\text{BPh}_4$  (**27**)) were prepared by reaction of **24** with  $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$  or  $\text{HNMe}_3\text{BPh}_4$ . In both cases cyclopentadienyl ring are attached to the metal centre in a  $\eta^3$  fashion.
  - b. Compound **25** is unstable in solution and forms  $[\text{Zn}\{\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}(\text{C}_6\text{F}_5)]$  (**26**) by transfer of  $(\text{C}_6\text{F}_5)^-$  group to the metal centre.
8. Homoleptic calcium derivative  $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}_2]$  (**28**) could be prepared by reaction between proligand **16** and  $\text{Ca}[\text{N(SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2$  in 2:1 molar ratio.
  - a. Heteroleptic  $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}(\text{N(SiMe}_3)_2)]$  compound is unstable against ligand scrambling and could not be detected. Heteroleptic  $[\text{Ca}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-(CH}_2\text{CH}_2\text{NiPr}_2\text{)(SiMe}_2\text{NPh}_2\text{)}\}\{\text{N(SiHMe}_2)_2\}(\text{thf})]$  (**29**) could be prepared changing calcium starting reagent  $\text{Ca}[\text{N(SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2$  for  $\text{Ca}[\text{N(SiHMe}_2)_2]_2(\text{thf})$ . Compound **29** is only stable in THF solution.
9. Alkali, alkali-metal and zinc **1-12** and heterobimetallic **15** complexes are active in L and *rac*-lactide polymerization in presence of benzyl alcohol as coinitiator. Catalytic activity depends on several factors such as metal centre, ligand, solvent or reaction temperature.
  - a. Catalytic activity increases with electropositive character of the metal centre. In this context, alkali metal complexes **1-6** are more active than alkali-earth metal and zinc **7-12** with

- the heterobimetallic **15** exhibiting an intermediate behaviour.
- b. Catalytic activity decreases with the number of atoms coordinated to the metal centre. In this context, when polymerization reactions have been carried out in coordinating solvents like THF, less activity than in toluene or methylene dichloride is observed. By contrast, in this way the control over polymerization parameters increase, while lower PDI or better molecular weight control are obtained.
  - c. Sodium and potassium **2** and **3** and heterobimetallic **15** complexes are also active in absence of benzyl alcohol as coinitiator. Polymers prepared under these conditions are cyclic, according to MALDI-TOF spectrometry experiments.
  - d. Stoichiometric reactions between catalyst, monomer and benzyl alcohol suggest that **1-6** and **15** follow an activated monomer mechanism, while **7-12** react under a coordination-insertion mechanism assisted by the ligand.
10. Magnesium, calcium and zinc double functionalized cyclopentadienyl complexes are active in hydroamination reactions. For all complexes the activity of the catalytic process increases with the steric bulk of the substrate substituents (Thorpe-Ingold effect). Catalytic activity depends on the metal centre, following the trend  $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Zn}$ . In contrast with the behaviour observed in lactide polymerization, alkali metal complexes **17-19** are not active in hydroamination reactions under the studied conditions.
- a. Magnesium derivatives **20**, **21** and **23** are active in the intramolecular hydroamination of aminoalkenes. Neutral **20** and **21** show similar catalytic behaviour, while cationic **23** are less active than **20** and **21**. By contrast **22** is totally inactive under the studied conditions. Compounds **20**, **21** and **23** promote the formation of tertiary amines and only the *exo, exo* isomer is obtained.

- b. Cationic zinc derivative **27** is active in hydroamination process. By contrast, neutral **24** or cationic **25** are not active. Compound **27** is less active than corresponding cationic magnesium complex **23**.
- c. Calcium amido derivative **29** presents an intermediate activity between magnesium and zinc derivatives, while homoleptic calcium **28** is totally inactive under the studied conditions. In presence of substrate molecules, **29** suffers from Schlenk-type ligand scrambling, yielding **28**. In addition,  $-\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$  group of **29** and substrate react by Si–N dehydrocoupling. This process deactivates **29** as catalyst. Compound **29** promote the formation of tertiary amines and the isomer *exo, exo* is obtained exclusively.
- d. Kinetic measurements suggest that neutral magnesium complex **20** follows a  $\sigma$ -bond insertion mechanism. Under this reaction conditions this catalyst suffers inhibition when high substrate concentration is employed. By contrast, when cationic complex **23** is used as catalyst the reaction rate is second-order on substrate concentration. This suggests that the insertion of the olefin in Mg–N bond is assisted by a second molecule of aminoalkene.

## 8.8 Bibliography.

- (1) Grignard, V. *Ann. Chim. Phys.* **1901**, *24*, 433-490.
- (2) (a) Armstrong, D. R.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; Rowlings, R. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 131-133. (b) Clegg, W.; Henderson, K. W.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; O'Hara, C. T.; Rowlings, R. B.; Tooke, D. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3902-3905. (c) Hevia, E.; Gallagher, D. J.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; O'Hara, C. T.; Talmard, C. *Chem. Commun.* **2004**, 2422-2423. (d) Andrikopoulos, P. C.; Armstrong, D. R.; Graham, D. V.; Hevia, E.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; O'Hara, C. T.; Talmard, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3459-3462. (e) Clegg, W.; Dale, S. H.; Drummond, A. M.; Hevia, E.; Honeyman, G. W.; Mulvey, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7434-7435. (f) Krasovskiy, A.; Krasovskaya, V.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958-2961. (g) Mosrin, M.; Knochel, P. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1468-1477. (h) Lichtenberg, C.; Spaniol, T. P.; Peckermann, I.; Hanusa, T. P.; Okuda, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 811-821.
- (3) (a) Burkey, D. J.; Alexander, E. K.; Hanusa, T. P. *Organometallics* **1994**, *13*, 2773-2786. (b) Harvey, M. J.; Hanusa, T. P.; Pink, M. *Chem. Commun.* **2000**, 489-490. (c) Chisholm, M. H.; Gallucci, J.; Phomphrai, K. *Chem. Commun.* **2003**, 48-49. (d) Ruspic, C.; Harder, S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10426-10433. (e) Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Yaman, G.; Young, T. *Chem. Commun.* **2009**, 1828-1830. (f) Fischer, R.; Langer, J.; Krieck, S.; Gorls, H.; Westerhausen, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 1359-1365.
- (4) (a) Harder, S.; Feil, F.; Weeber, A. *Organometallics* **2001**, *20*, 1044-1046. (b) Feil, F.; Muller, C.; Harder, S. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 56-63. (c) Dove, A. P.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **2002**, 1208-1209.
- (5) (a) Zulys, A.; Dochnahl, M.; Hollmann, D.; Lohnwitz, K.; Herrmann, J. S.; Roesky, P. W.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7794-7798. (b) Crimmin, M. R.; Arrowsmith, M.; Barrett, A. G. M.; Casely, I. J.; Hill, M. S.; Procopiou, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9670-9685. (c) Dunne, J. F.; Fulton, D. B.; Ellern, A.; Sadow, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17680-17683. (d) Zhang, X. M.; Emge, T. J.; Hultsch, K. C. *Organometallics* **2010**, *29*, 5871-5877. (e) Neal, S. R.; Ellern, A.; Sadow, A. D. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 228-234. (f) Liu, B.; Roisnel, T.; Carpentier, J. F.; Sarazin, Y. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2012**, *51*, 4943-4946. (g) Mukherjee, A.; Sen, T. K.; Ghorai, P. K.; Samuel, P. P.; Schulzke, C.; Mandal, S. K. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10530-10545. (h) Zhang, X. M.; Emge, T. J.; Hultsch, K. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 394-398.

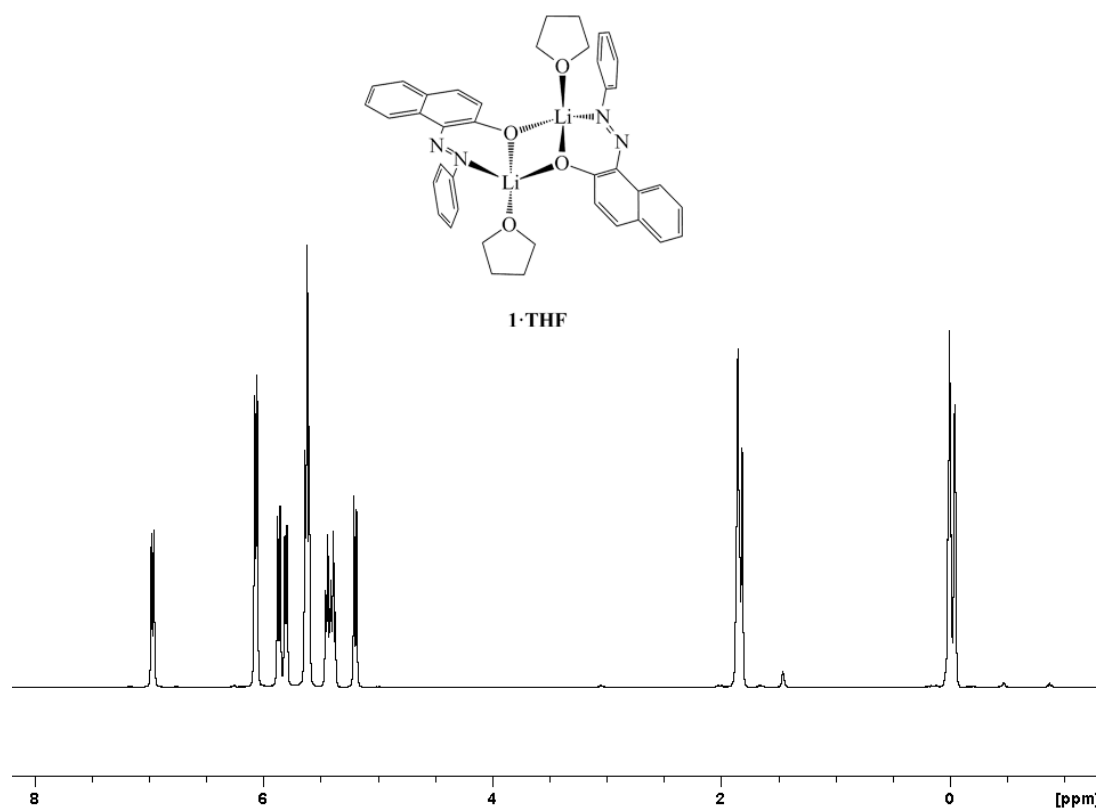
- (6) (a) Buch, F.; Brettar, H.; Harder, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2741-2745. (b) Spielmann, J.; Harder, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1480-1486.
- (7) (a) Katsuki, T. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 189-214. (b) Jacobsen, E. N. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421-431. (c) Darensbourg, D. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388-2410. (d) Madhavan, N.; Jones, C. W.; Weck, M. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1153-1165. (e) Matsugi, T.; Fujita, T. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1264-1277. (f) Kleij, A. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 193-205.
- (8) (a) Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 477-493. (b) Makio, H.; Terao, H.; Iwashita, A.; Fujita, T. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2363-2449.
- (9) (a) Schroder, D. L.; Keim, W.; Zuideveld, M. A.; Mecking, S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6071-6073. (b) Tanaka, R.; Viehmann, P.; Hecht, S. *Organometallics* **2012**, *31*, 4216-4220.
- (10) Piesik, D. F. J.; Stadler, R.; Range, S.; Harder, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3569-3576.
- (11) (a) Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072-5073. (b) Okuda, J. *Chem. Ber.-Recl.* **1990**, *123*, 1649-1651. (c) Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1990**, *9*, 867-869. (d) Shapiro, P. J.; Cotter, W. D.; Schaefer, W. P.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623-4640. (e) Schnutenhaus, H.; Brintzinger, H. H. *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **1979**, *18*, 777-778.
- (12) (a) Mu, Y.; Piers, W. E.; MacQuarrie, D. C.; Zaworotko, M. J. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1696-1703. (b) Mu, Y.; Piers, W. E.; MacQuarrie, D. C.; Zaworotko, M. J.; Young, V. G. *Organometallics* **1996**, *15*, 2720-2726.
- (13) (a) Dechy-Cabaret, O.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147-6176. (b) Wu, J. C.; Yu, T. L.; Chen, C. T.; Lin, C. C. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 602-626. (c) Stanford, M. J.; Dove, A. P. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 486-494. (d) Thomas, C. M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 165-173. (e) Sauer, A.; Kapelski, A.; Fliedel, C.; Dagorne, S.; Kol, M.; Okuda, J. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9007-9023.
- (14) (a) Wheaton, C. A.; Hayes, P. G.; Ireland, B. J. *Dalton Trans.* **2009**, 4832-4846. (b) Chamberlain, B. M.; Cheng, M.; Moore, D. R.; Ovitt, T. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229-3238. (c) Williams, C. K.; Brooks, N. R.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *Chem. Commun.* **2002**, 2132-2133. (d) Williams, C. K.; Breyfogle, L. E.; Choi, S. K.; Nam, W.; Young, V. G.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11350-11359. (e) Darensbourg, D. J.; Choi, W.; Richers, C. P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3521-3523. (f) Wheaton, C. A.; Hayes, P. G. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8404-8406.
- (15) (a) Gribkov, D. V.; Hultsch, K. C.; Hampel, F. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4796-4810. (b) Gribkov, D. V.; Hultsch, K. C. *Angew. Chem. Int. Ed.*

- 2004**, 43, 5542-5546. (c) Hultzs, K. C.; Hampel, F.; Wagner, T. *Organometallics* **2004**, 23, 2601-2612. (d) Lauterwasser, F.; Hayes, P. G.; Bräse, S.; Piers, W. E.; Schafer, L. L. *Organometallics* **2004**, 23, 2234-2237. (e) Wood, M. C.; Leitch, D. C.; Yeung, C. S.; Kozak, J. A.; Schafer, L. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 354-358. (f) Stanlake, L. J. E.; Schafer, L. L. *Organometallics* **2009**, 28, 3990-3998. (g) Manna, K.; Kruse, M. L.; Sadow, A. D. *ACS Catal.* **2011**, 1, 1637-1642. (h) Otero, A.; Lara-Sánchez, A.; Nájera, C.; Fernández-Baeza, J.; Márquez-Segovia, I.; Castro-Osma, J. A.; Martínez, J.; Sánchez-Barba, L. F.; Rodríguez, A. M. *Organometallics* **2012**, 31, 2244-2255.
- (16) Jutzi, P.; Redeker, T.; Neumann, B.; Stammeler, H. G. *Organometallics* **1996**, 15, 4153-4161.
- (17) Okazaki, M.; Iwata, M.; Tobita, H.; Ogino, H. *Dalton Trans.* **2003**, 1114-1120.
- (18) (a) Duncan, C. T.; Flitsch, S.; Asefa, T. *ChemCatChem* **2009**, 1, 365-368. (b) Nixon, T. D.; Ward, B. D. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11790-11792. (c) Liu, B.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F.; Sarazin, Y. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 2784-2802. (d) Mukherjee, A.; Sen, T. K.; Ghorai, P. K.; Mandal, S. K. *Organometallics* **2013**, 32, 7213-7224.
- (19) (a) Horrillo-Martínez, P.; Hultzs, K. C. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2054-2056. (b) Arrowsmith, M.; Crimmin, M. R.; Barrett, A. G. M.; Hill, M. S.; Kociok-Kohn, G.; Procopiou, P. A. *Organometallics* **2011**, 30, 1493-1506. (c) Brinkmann, C.; Barrett, A. G. M.; Hill, M. S.; Procopiou, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2193-2207.

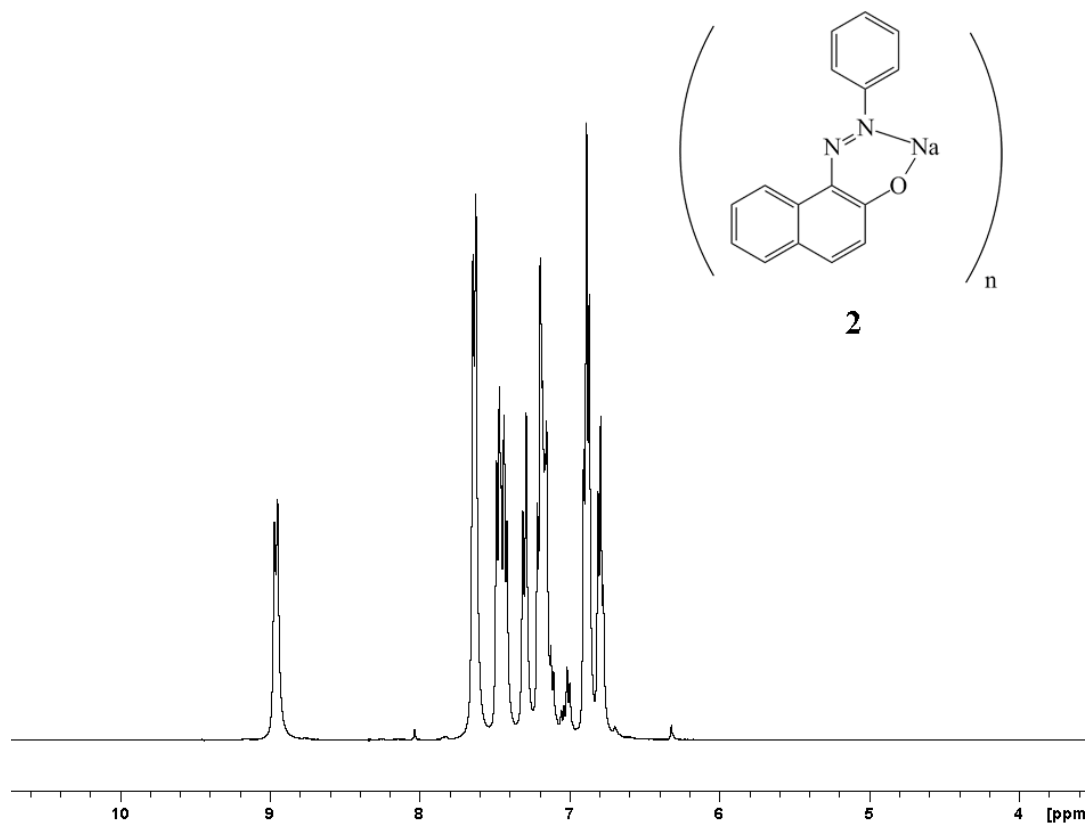
## **Apéndice: selección de espectros.**



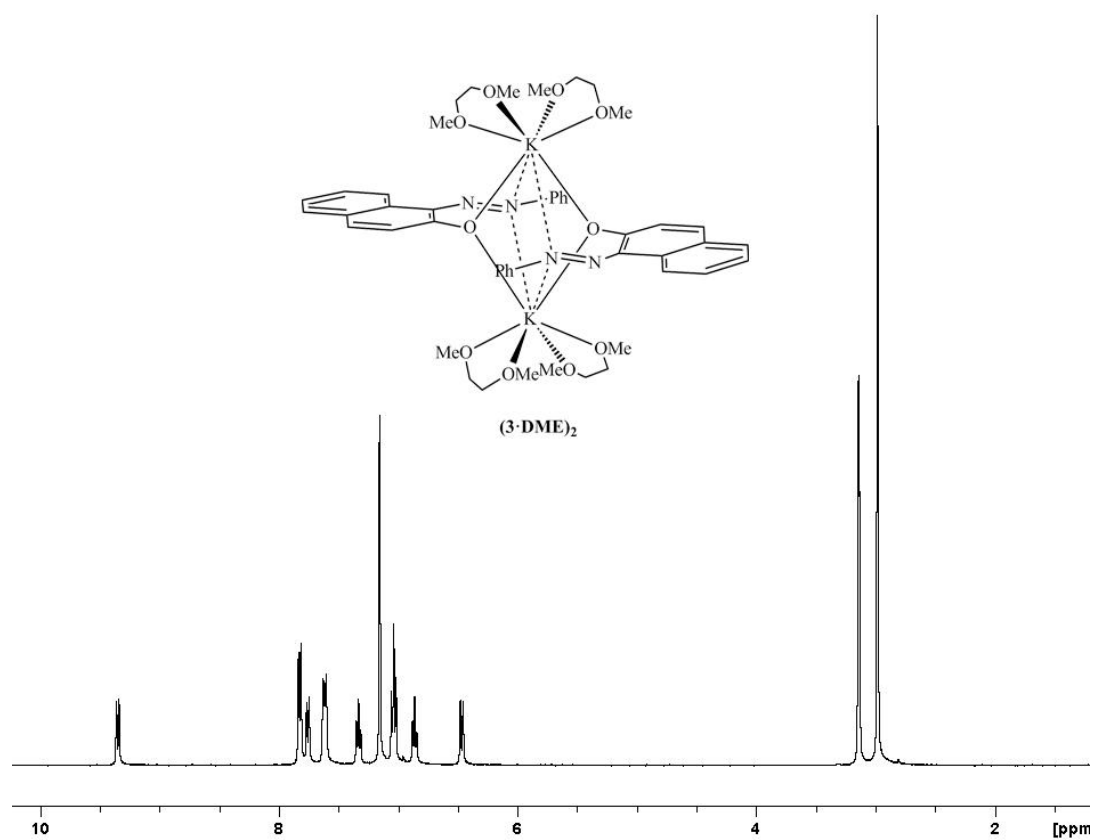




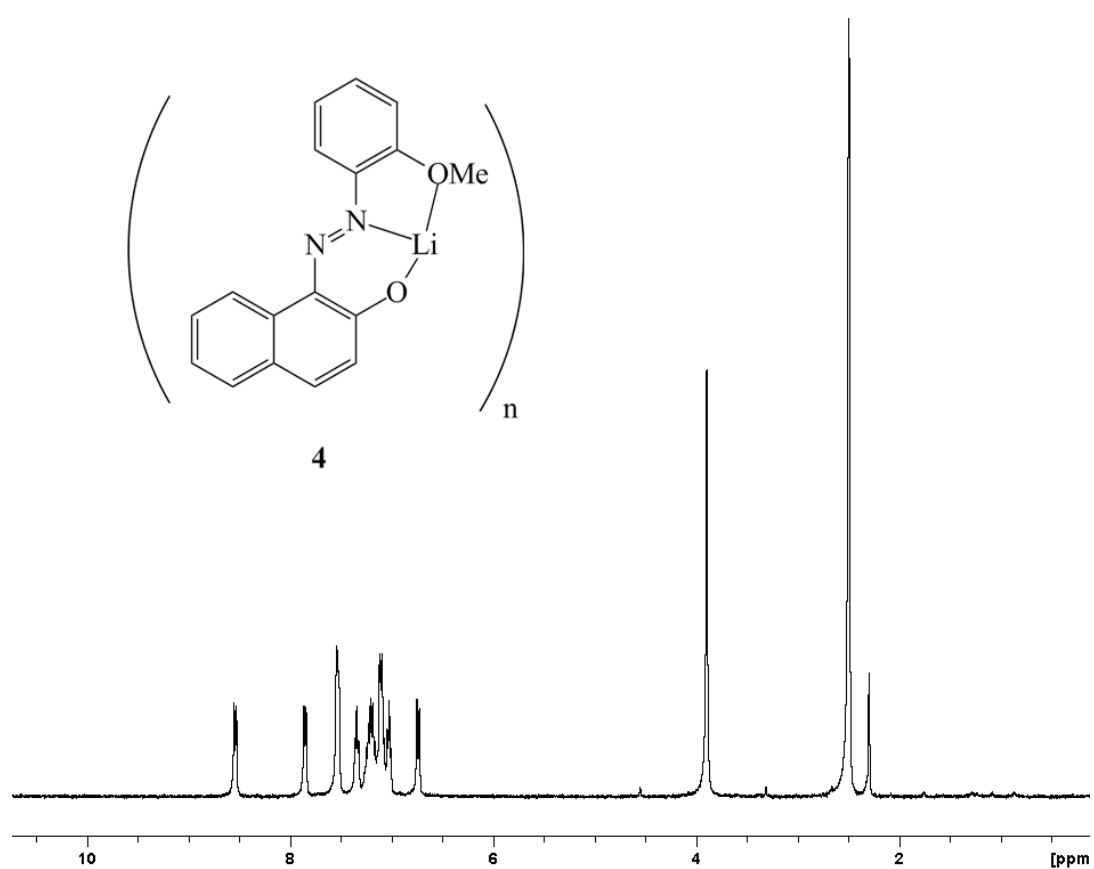
**Figura 1:** espectro de RMN- $^1\text{H}$  de **1·THF**.



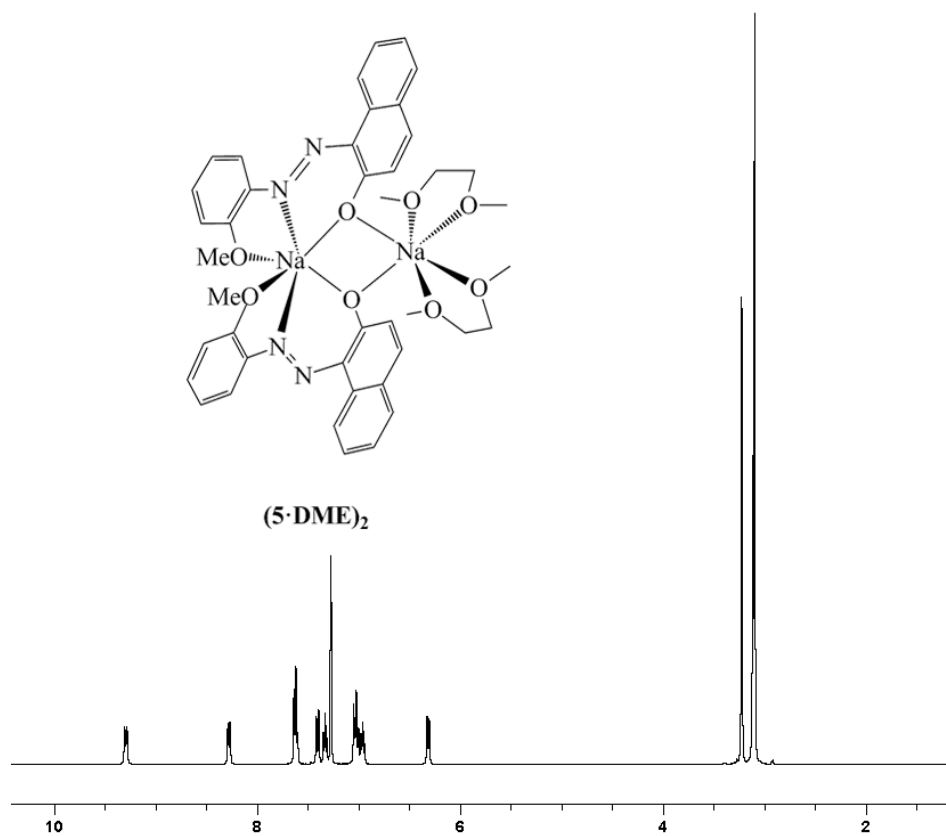
**Figura 2:** espectro de RMN- $^1\text{H}$  de **2**.



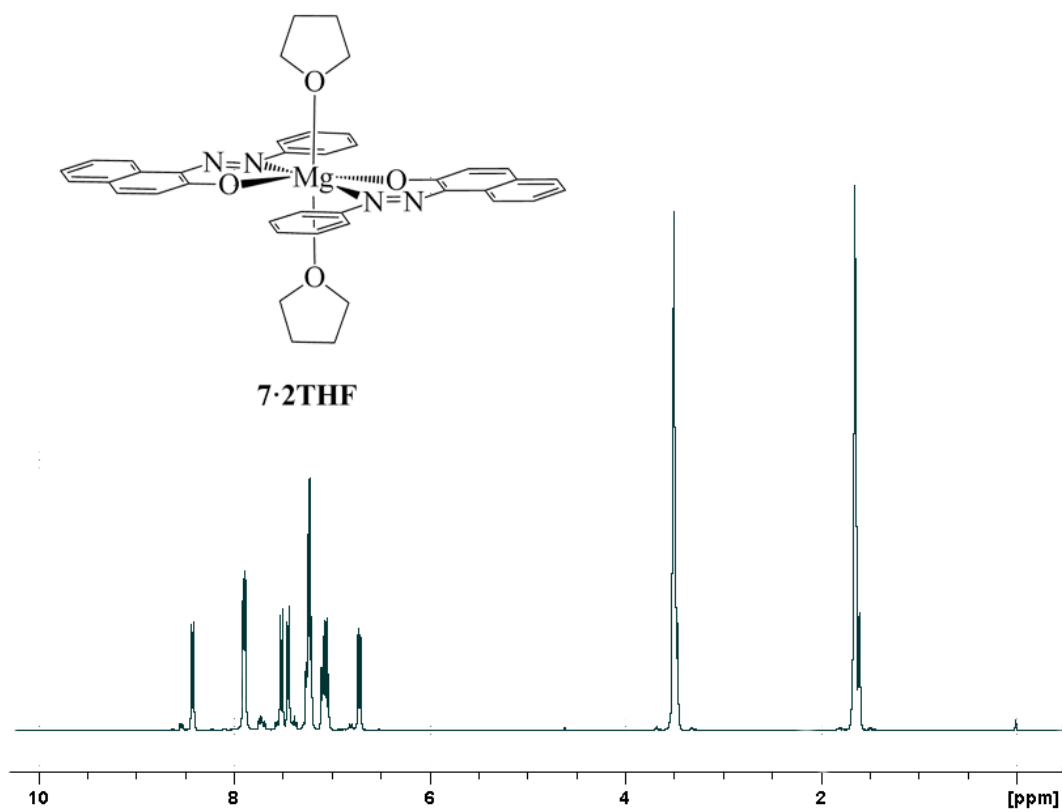
**Figura 3:** espectro de RMN- $^1H$  de  $(3 \cdot DME)_2$ .



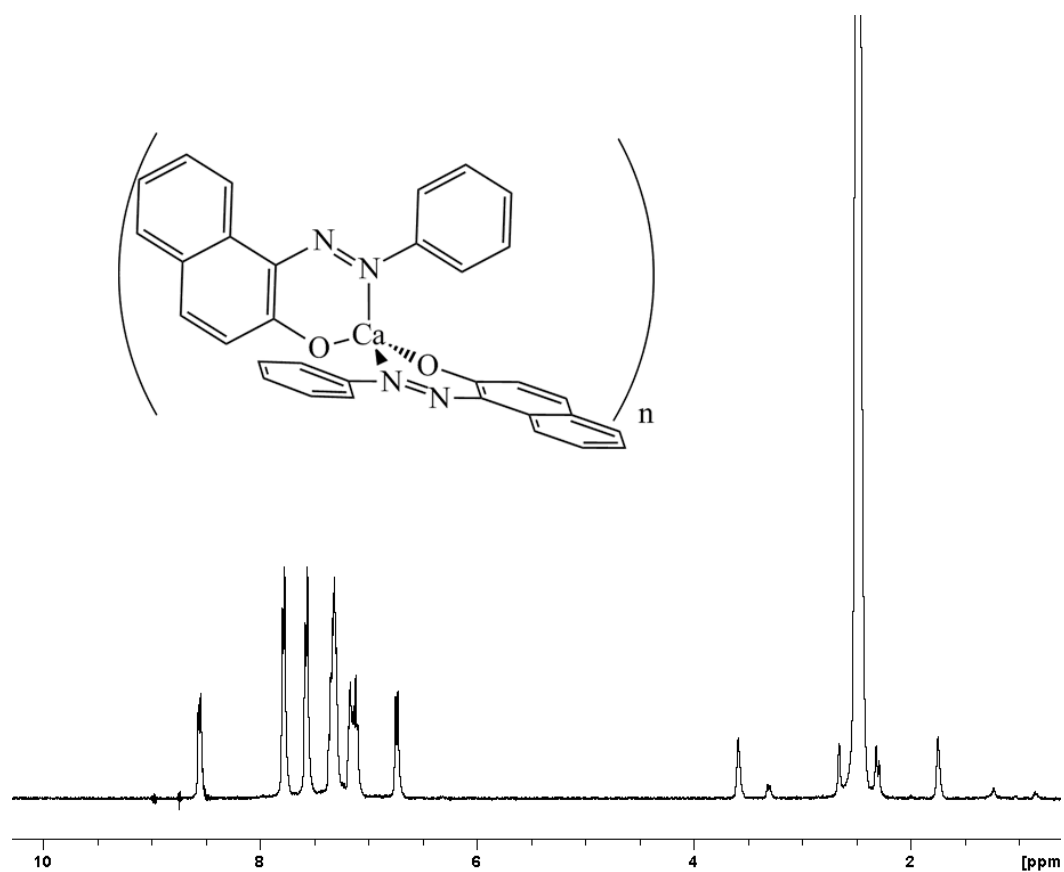
**Figura 4:** espectro de RMN- $^1H$  de **4**.



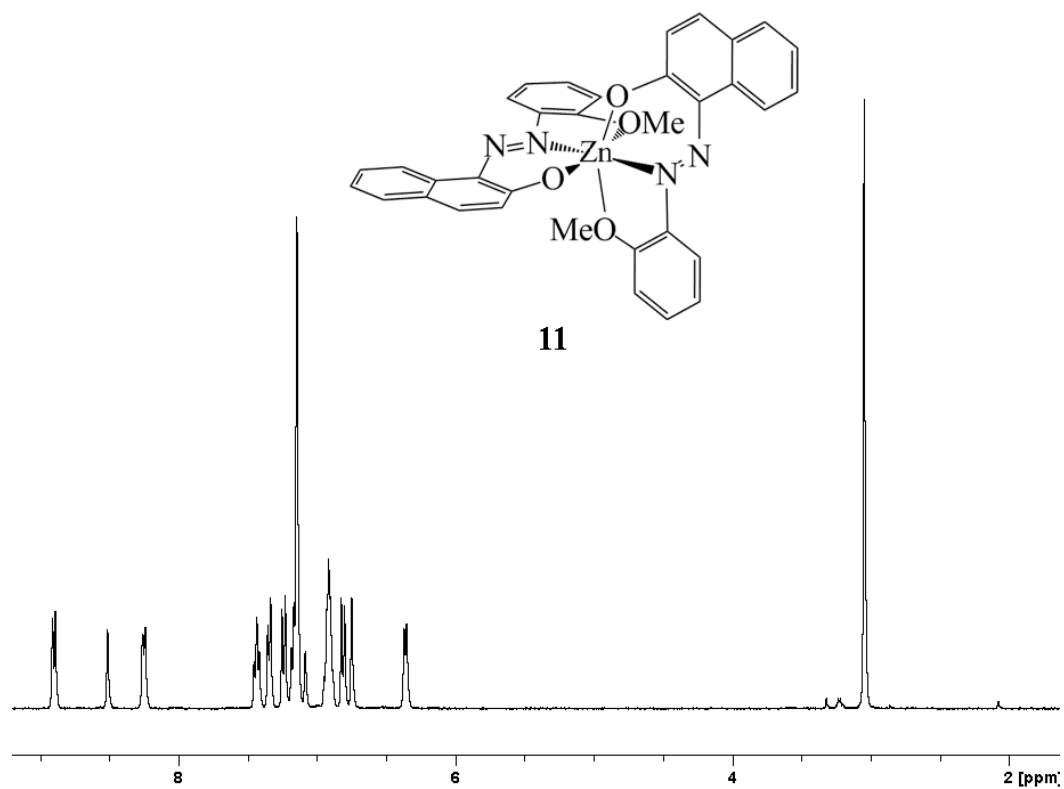
**Figura 5:** espectro de RMN- $^1\text{H}$  de  $(5 \cdot \text{DME})_2$ .



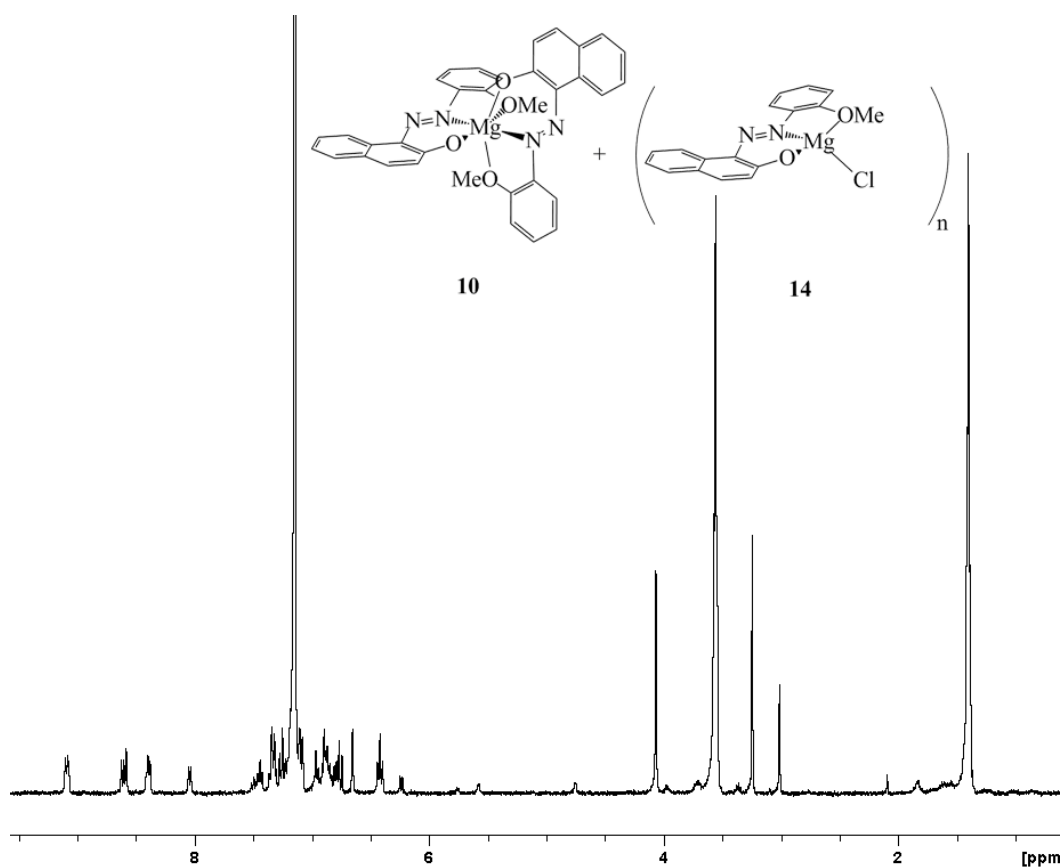
**Figura 6:** espectro de RMN- $^1\text{H}$  de  $7 \cdot 2\text{THF}$ .



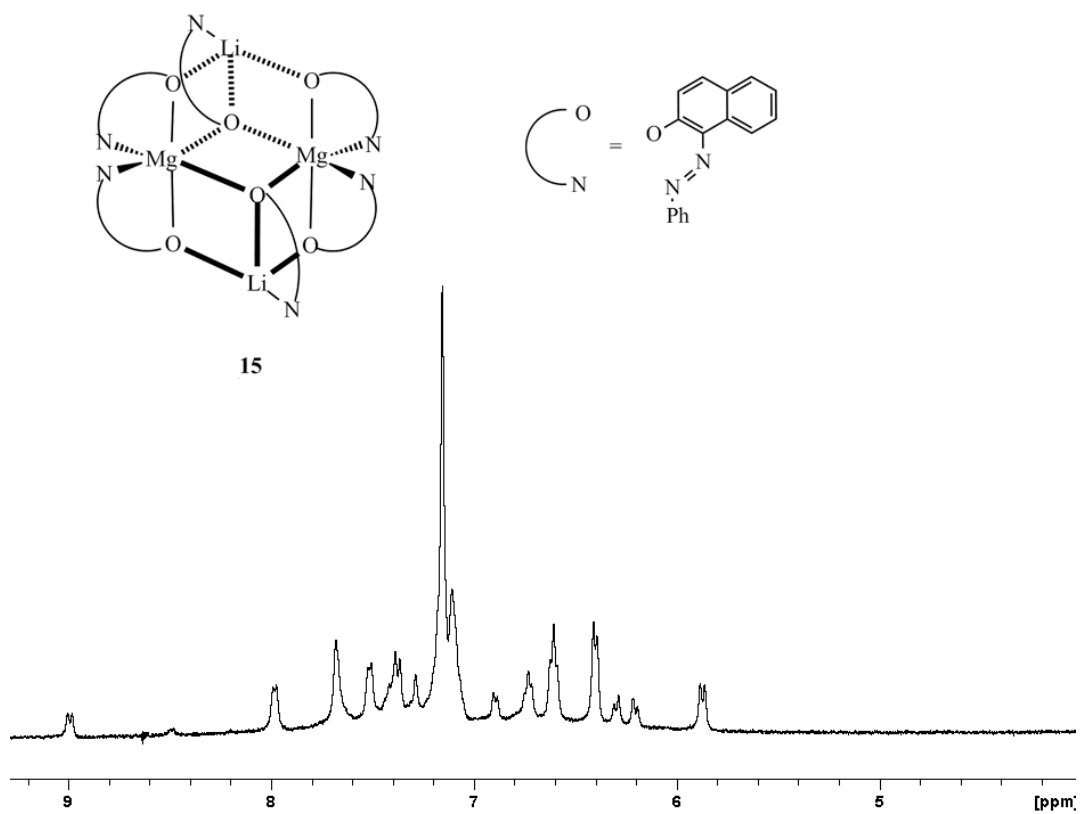
**Figura 7:** espectro de RMN- $^1\text{H}$  de 9.



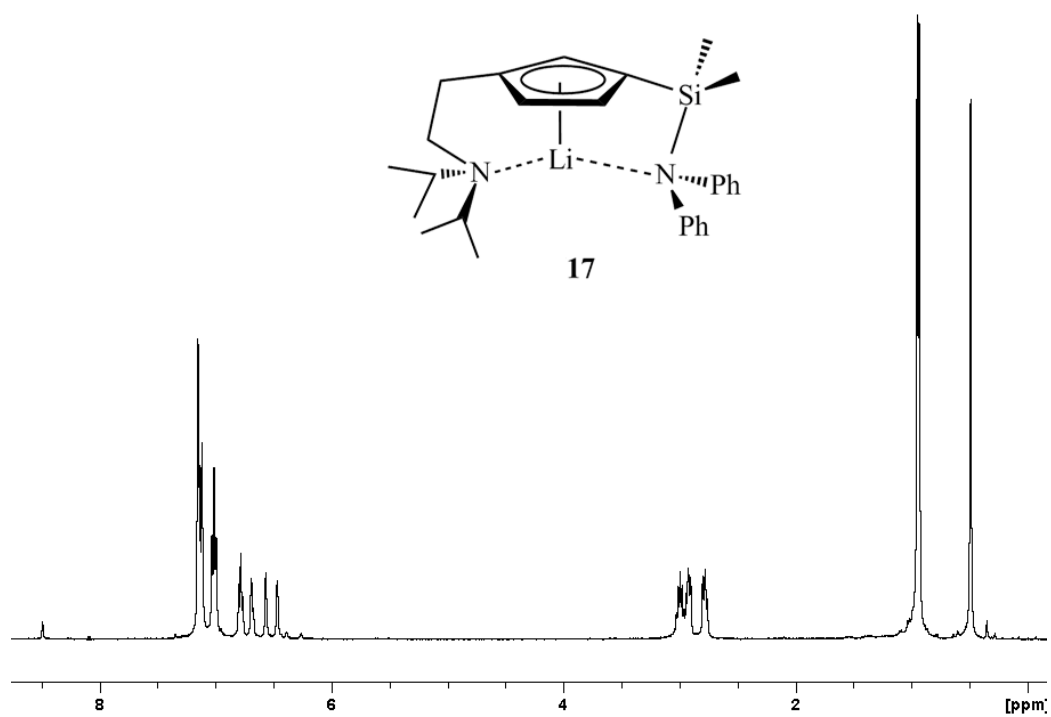
**Figura 8:** espectro de RMN- $^1\text{H}$  de 11.



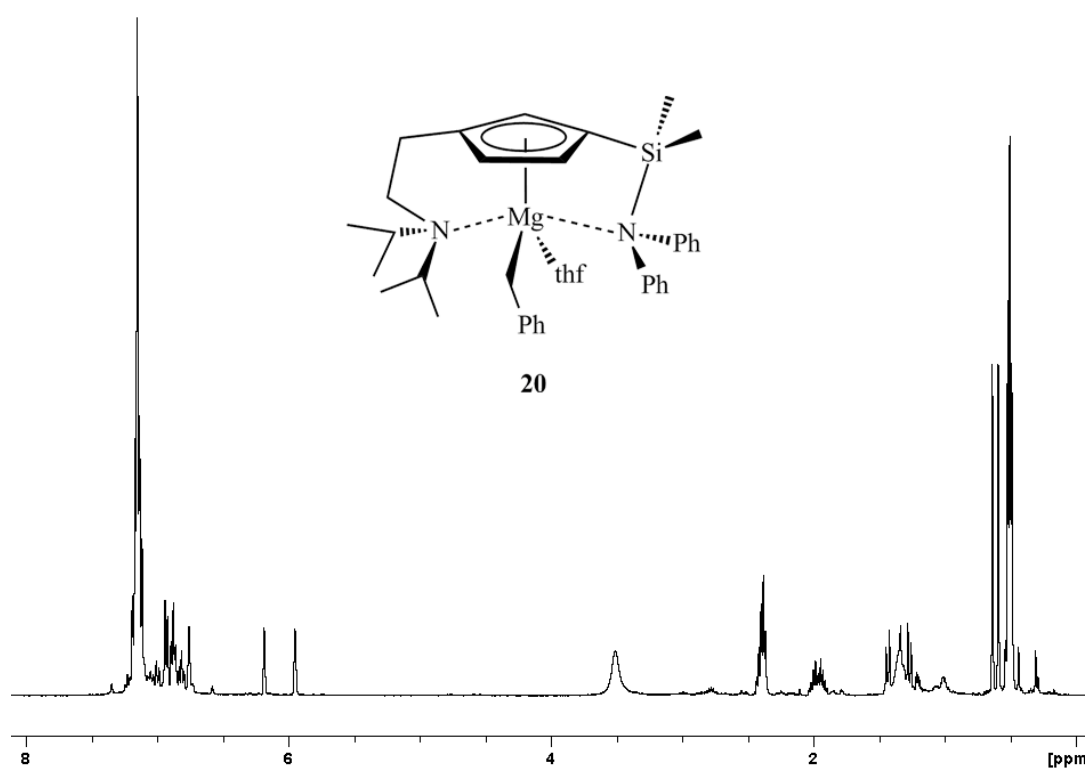
**Figura 9:** espectro de RMN- $^1\text{H}$  de 10 + 14.



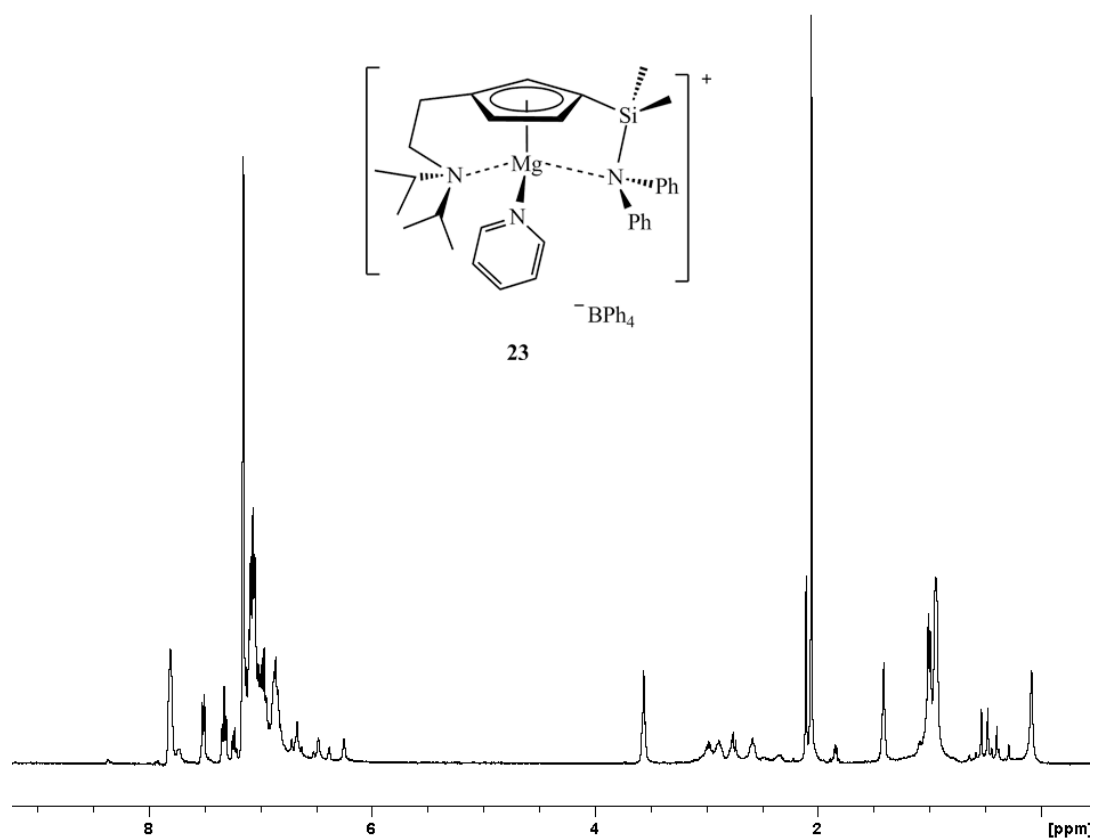
**Figura 10:** espectro de RMN- $^1\text{H}$  de 15.



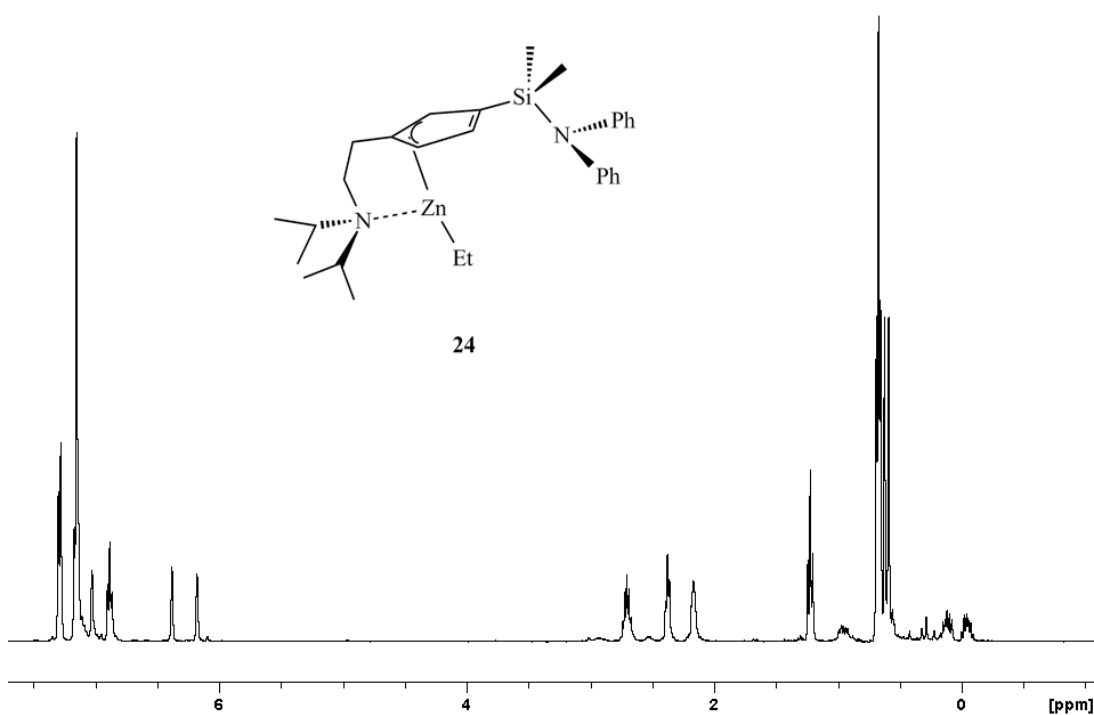
**Figura 11:** espectro de RMN- $^1\text{H}$  de 17.



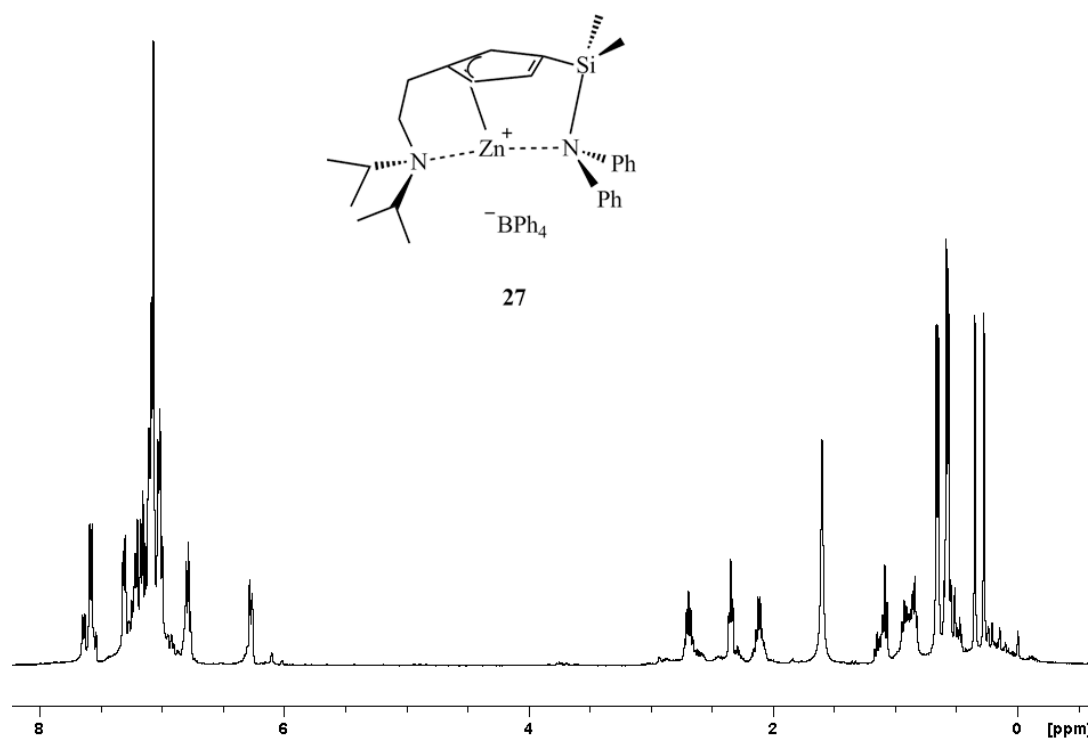
**Figura 12:** espectro de RMN- $^1\text{H}$  de 20.



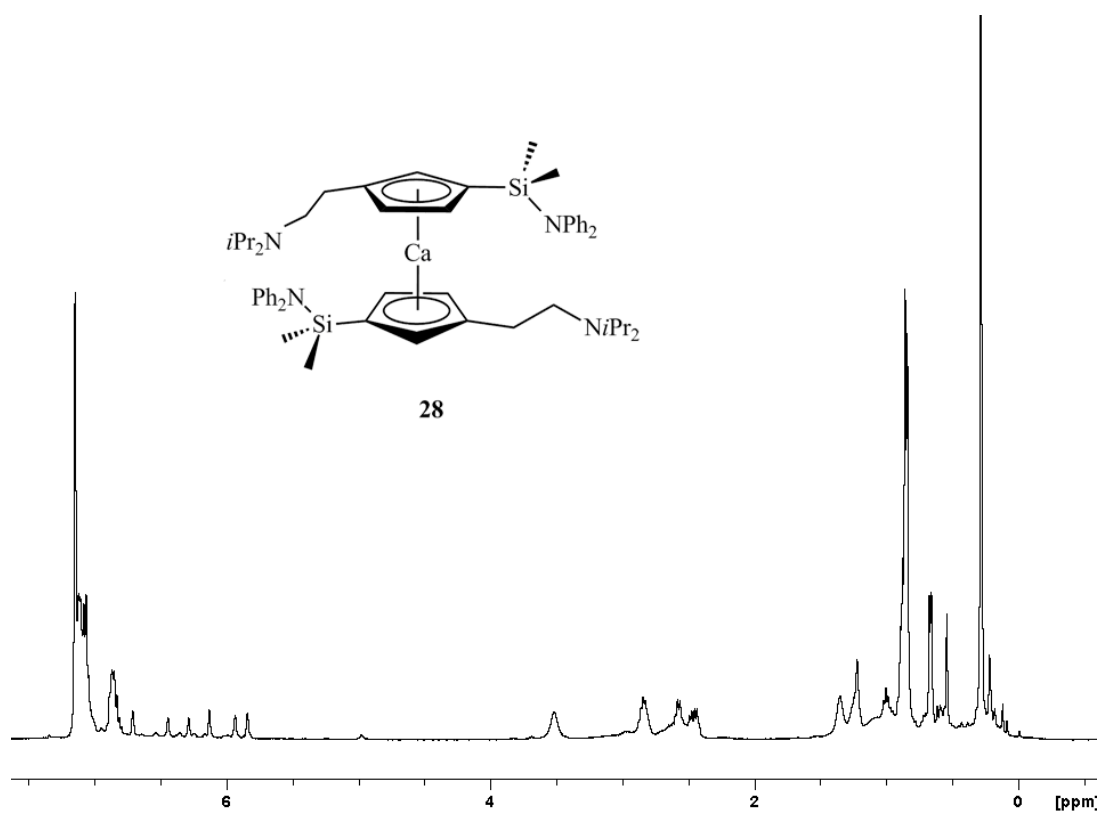
**Figura 13:** espectro de RMN- $^1\text{H}$  de 23.



**Figura 14:** espectro de RMN- $^1\text{H}$  de 24.



**Figura 15:** espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 27.



**Figura 16:** espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 28.